

10609456

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(35)

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2002 年 3 月 28 日 (28.03.2002)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 02/24785 A1

- (51) 国際特許分類⁷: C08G 73/22, H01B 3/30, H01L 21/768, 21/312
- (21) 国際出願番号: PCT/JP01/08209
- (22) 国際出願日: 2001 年 9 月 20 日 (20.09.2001)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2000-286525 2000 年 9 月 21 日 (21.09.2000) JP
特願 2000-401349 2000 年 12 月 28 日 (28.12.2000) JP
- (71) 出願人: 住友ベークライト株式会社 (SUMITOMO BAKELITE COMPANY, LTD.) [JP/JP]; 〒140-0002 東京都品川区東品川 2 丁目 5 番 8 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 岡沼雅子 (OKANUMA, Masako). 吉田達弘 (YOSHIDA, Tatsuhiko). 齋藤英紀 (SAITO, Hidenori). 東田進弘 (HIGASHIDA, Nobuhiro). 藤本雅則 (FUJIMOTO, Masanori). 石川忠啓 (ISHIKAWA, Tadahiro); 〒140-0002 東京都品川区東品川 2 丁目 5 番 8 号 住友ベークライト株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 内山 充 (UCHIYAMA, Mitsuru); 〒101-0041 東京都千代田区神田須田町 1 丁目 4 番 1 号 TSI 須田町ビル 8 階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (国内): CN, KR, SG.
- (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書

[続葉有]

(54) Title: HEAT-RESISTANT RESIN PRECURSOR, HEAT-RESISTANT RESIN AND INSULATING FILM AND SEMICONDUCTOR DEVICE

(54) 発明の名称: 耐熱性樹脂前駆体、耐熱性樹脂及び絶縁膜並びに半導体装置

(57) Abstract: A polybenzoxazol resin precursor of a specific structure having a cross-linking group in its molecule; a polybenzoxazol resin obtained from the polybenzoxazol resin precursor through a condensation reaction and a cross-linking reaction; an insulating film comprising said polybenzoxazol resin; and a semiconductor device having an inter-layer insulating film and/or an surface preventing film comprising said insulating film. The precursor retains the solubility in an organic solvent and thus maintains good formability, and at the same time, can produce, after ring closure, a heat-resistance resin which has improved heat resistance and is excellent in electric characteristics, physical properties and mechanical characteristics, and thus is suitably used for an inter-layer insulating film in a semiconductor device or the like.

(57) 要約:

分子内に架橋性基を有する特定構造のポリベンゾオキサゾール樹脂前駆体、このポリベンゾオキサゾール樹脂前駆体より、縮合反応及び架橋反応を経て得られたポリベンゾオキサゾール樹脂、該ポリベンゾオキサゾール樹脂を含む絶縁膜、及び該絶縁膜からなる多層配線用層間絶縁膜や表面保護膜を有する半導体装置。有機溶剤への溶解性を保持することで、加工性を維持すると共に、使用形態である閉環後の耐熱性を向上させ、また、電気特性、物理特性及び機械特性にも優れ、半導体の層間絶縁膜等の用途に適した耐熱性樹脂を与える前駆体、耐熱性樹脂、絶縁膜及び半導体装置。

WO 02/24785 A1



2文字コード及び他の略語については、定期発行される
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

明細書

耐熱性樹脂前駆体、耐熱性樹脂及び絶縁膜並びに半導体装置

技術分野

本発明は、耐熱性樹脂前駆体、耐熱性樹脂及び絶縁膜並びに半導体装置に関する。さらに詳しくは、本発明は、電気特性、機械特性、物理特性、中でも熱特性に優れ、半導体用の層間絶縁膜や表面保護膜、多層回路の層間絶縁膜、フレキシブル銅張板のカバーコート、ソルダーレジスト膜、液晶配向膜などに好適に用いられるポリベンゾオキサゾール樹脂を与える前駆体、それから得られる上記特性を有するポリベンゾオキサゾール樹脂、及びこのポリベンゾオキサゾール樹脂を含む絶縁膜、並びに該絶縁膜を有する半導体装置に関するものである。

背景技術

半導体用の層間絶縁膜としては、現在、CVD法（化学蒸着法）等で作製した酸化膜（ SiO_x 膜）が主に使用されている。しかしながら、酸化膜等の無機絶縁膜は誘電率が高く、半導体の高速化、高性能化のため、低誘電率絶縁膜の1候補として、有機材料の適用が検討されている。そして、半導体用途の有機材料としては、電気特性、機械的特性、物理特性などに優れた耐熱性樹脂が提案されている。

このような耐熱性樹脂として、例えばポリベンゾオキサゾール樹脂の適用が試みられている。ポリベンゾオキサゾール樹脂は、一般的には、ビスアミノフェノール化合物とジカルボン酸化合物から、ポリベンゾオキサゾール樹脂前駆体を作製し、この前駆体をフィルム等に加工した後に、ポリベンゾオキサゾール樹脂に変換する。具体的な例としては、4,4'-ジアミノ-3,3'-ジヒドロキシビフェニルとテレフタル酸から合成したポリベンゾオキサゾール樹脂や、4,4'-ジアミノ-3,3'-ジヒドロキシビフェニルと4,4'-ビフェニルジカルボン酸から合成したポリベンゾオキサゾール樹脂等がある。

このように、その樹脂骨格を剛直化することにより、耐熱性の向上を図ること

は容易に可能であるが、その一方で、樹脂前駆体の有機溶剤に対する溶解性が低下するため、コーティング等による膜形成などの加工が極めて困難になる。これに対して、例えば、2,2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパンとイソフタル酸からのポリベンゾオキサゾール樹脂の場合は、その前駆体は有機溶媒に対して溶解性があり、種々の形状に容易に加工することが可能であるが、ポリベンゾオキサゾールへの変換後の耐熱性は、前者に比べるとやや低下する傾向にある。

半導体の層間絶縁膜等に代表されるように、これらの耐熱性樹脂が、無機化合物の代替材料として検討されることから、これまでの耐熱性樹脂のさらなる耐熱性向上の要求は著しく、有機溶媒に対する溶解性を保持することで加工性を維持しながら、耐熱性の向上を図ることが必要になってきている。

本発明は、このような事情のもとで、有機溶剤への溶解性を保持することで、加工性を維持すると共に、使用形態である閉環後の耐熱性を向上させ、また、電気特性、物理特性及び機械特性にも優れ、半導体の層間絶縁膜等の用途に適した耐熱性樹脂を与える前駆体、それから得られる上記特性を有する耐熱性樹脂、及びこの耐熱性樹脂を含む絶縁膜、並びに該絶縁膜を有する半導体装置を提供することを目的としてなされたものである。

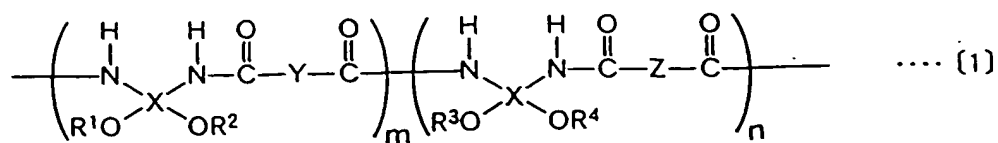
発明の開示

本発明者らは、前記目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、主鎖構造中に3次元架橋可能な官能基を導入してなる特定構造のポリベンゾオキサゾール樹脂前駆体が、有機溶剤への溶解性を保持すると共に、加熱することにより、通常 of 縮合反応(脱水閉環反応)に加えて、架橋反応が起こり3次元化して耐熱性の高い樹脂に変換され、その目的に適合し得ることを見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は、

(1) 分子内に架橋性基を有することを特徴とするポリベンゾオキサゾール樹脂前駆体、

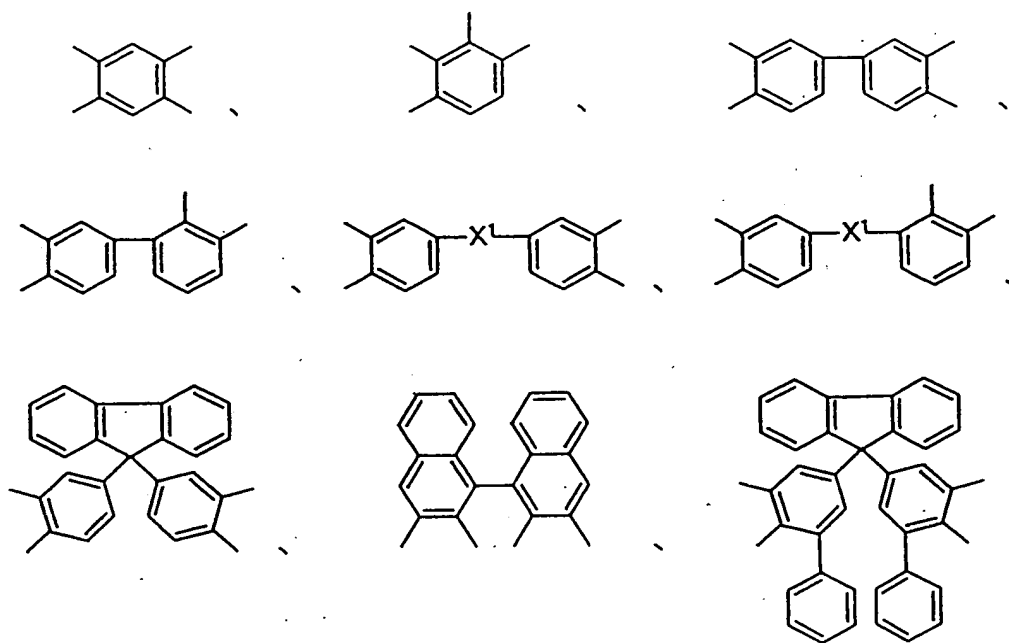
(2) 一般式



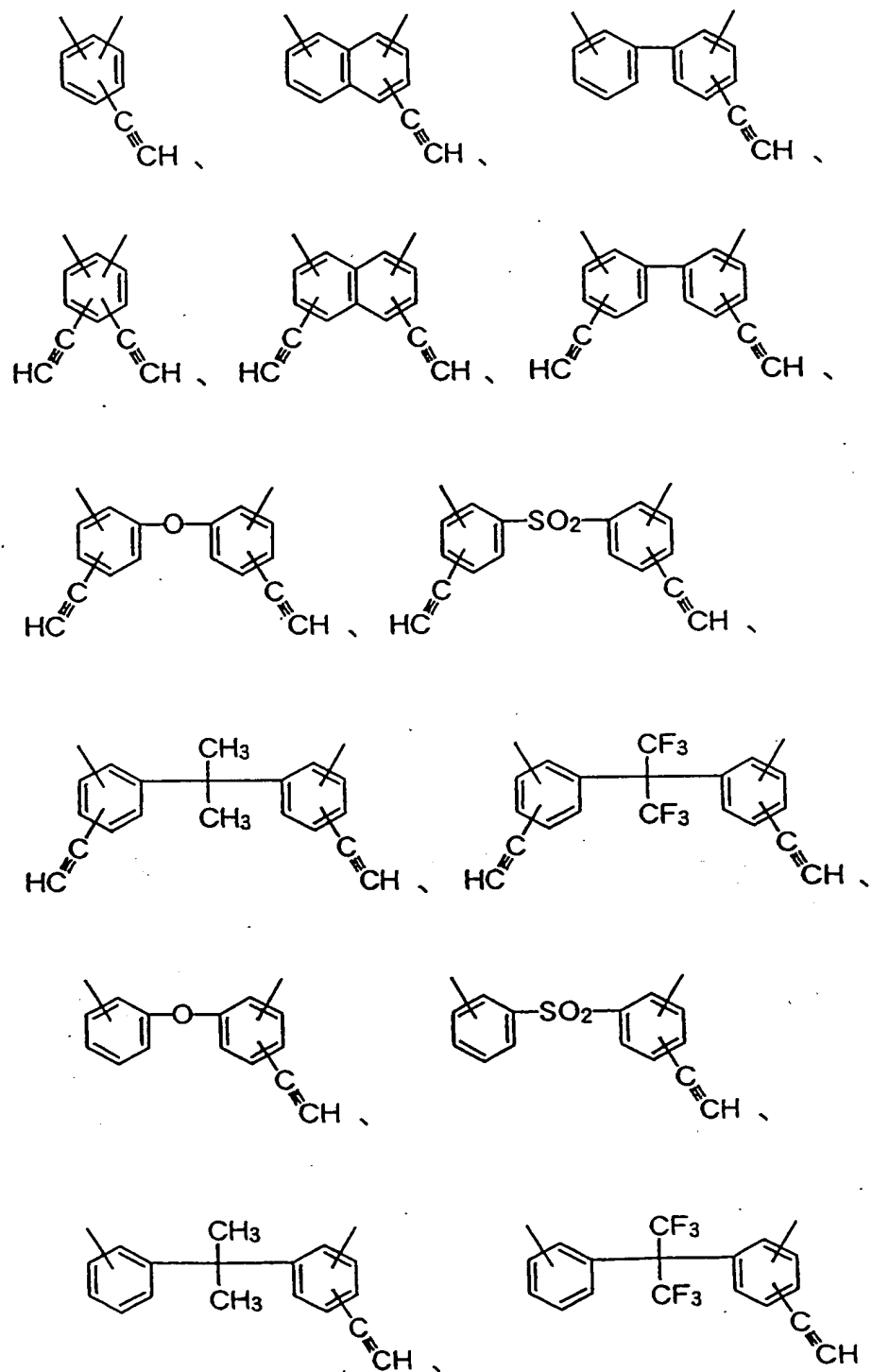
[式中の $R^1 \sim R^4$ は、それぞれ独立して水素原子又は一価の有機基、 X は下記式(A)で表される基の中から選ばれる四価の基を示し、2つの X は同一でも異なってもよく、 Y は下記式(B)、式(C)、式(D)及び式(E)で表される基の中から選ばれる少なくとも1種の二価の基、 Z は式(F)で表される基の中から選ばれる二価の基を示し、 m 及び n は、それぞれ $m > 0$ 、 $n \geq 0$ 、 $2 \leq m + n \leq 1000$ 及び $0.05 \leq m / (m + n) \leq 1$ の関係を満たす整数であり、繰り返し単位の配列はブロック的、ランダム的のいずれであってもよい。]

で表される構造を有する第(1)項記載のポリベンゾオキサゾール樹脂前駆体、

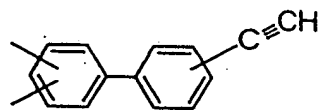
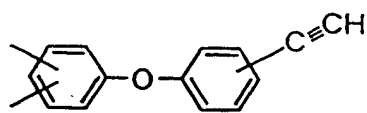
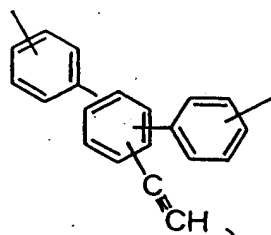
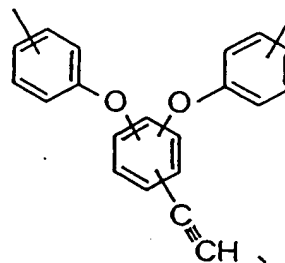
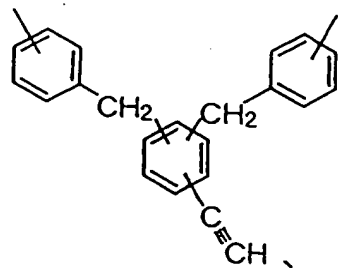
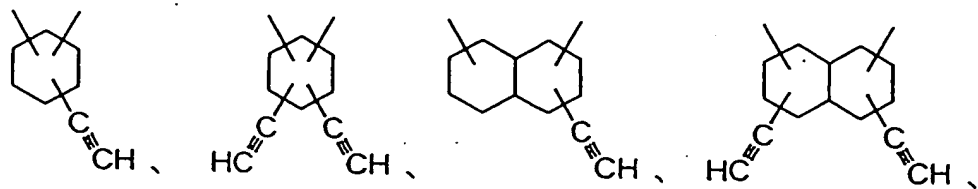
式(A)：



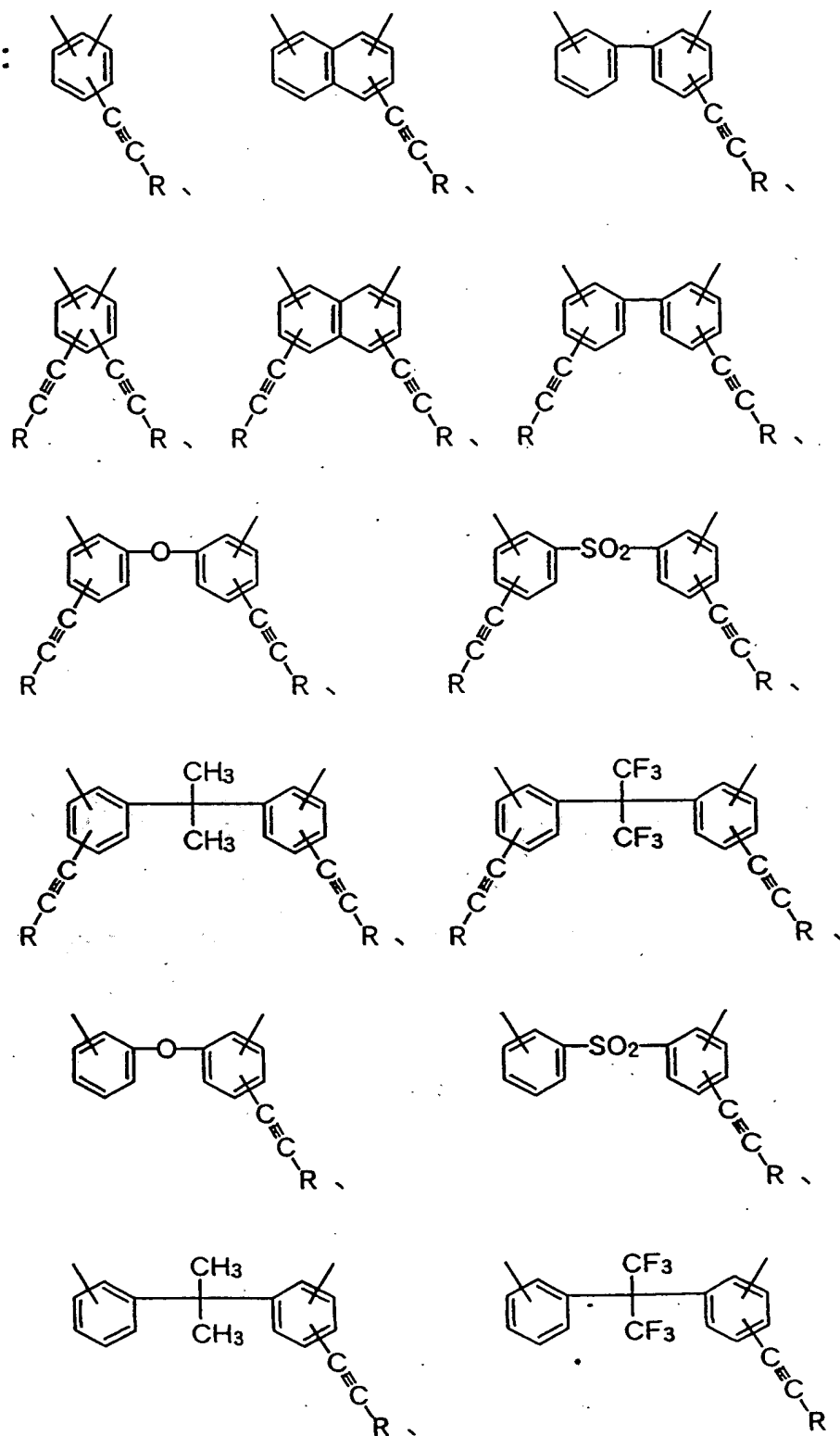
式 (B)-1 :



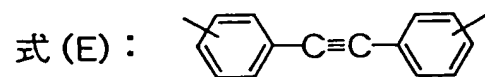
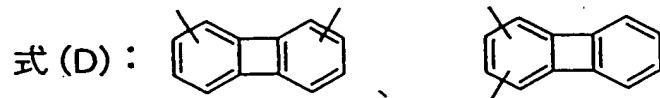
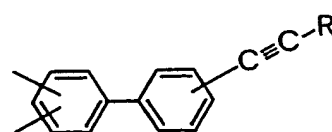
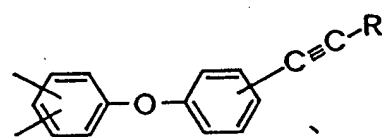
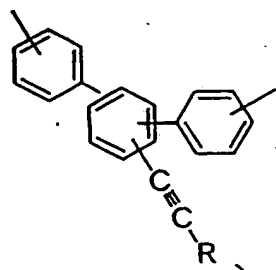
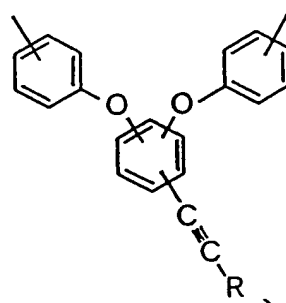
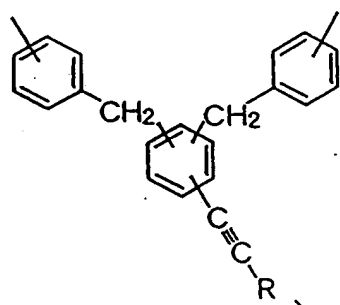
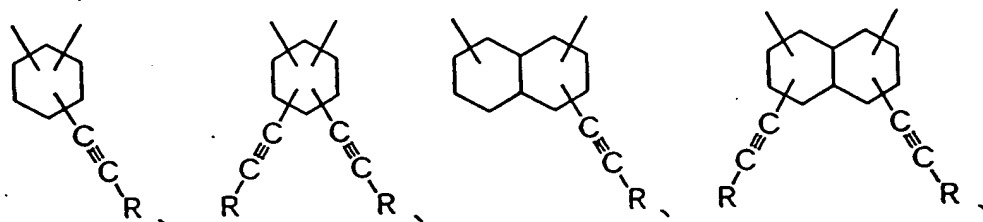
式(B)-2:

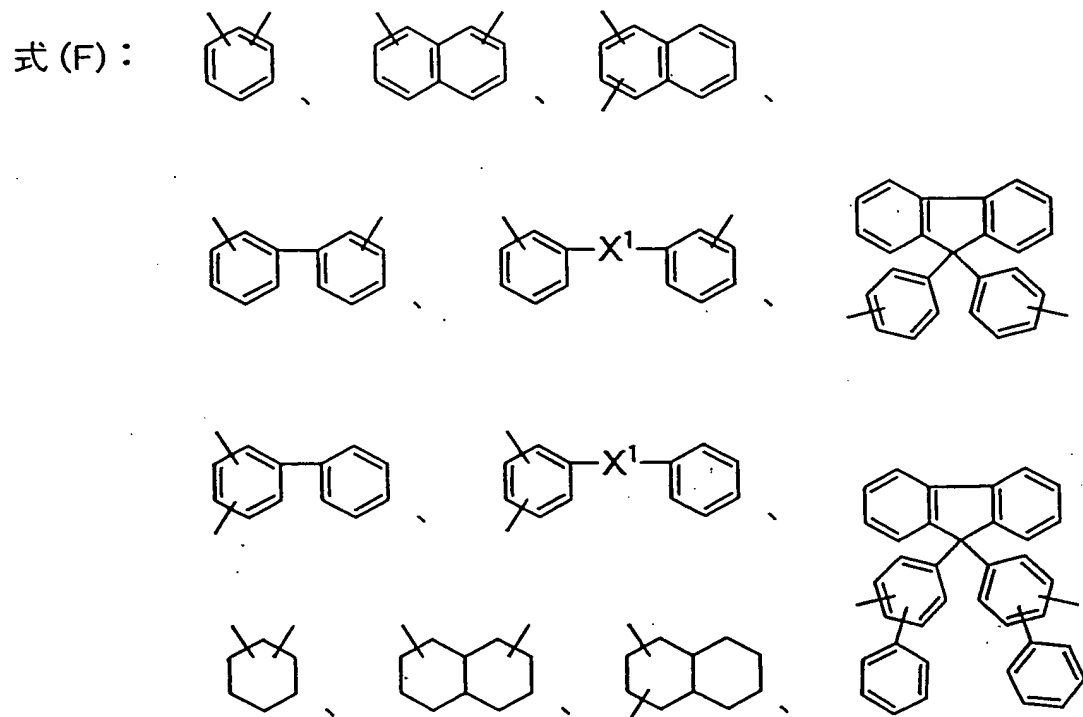


式 (C)-1 :



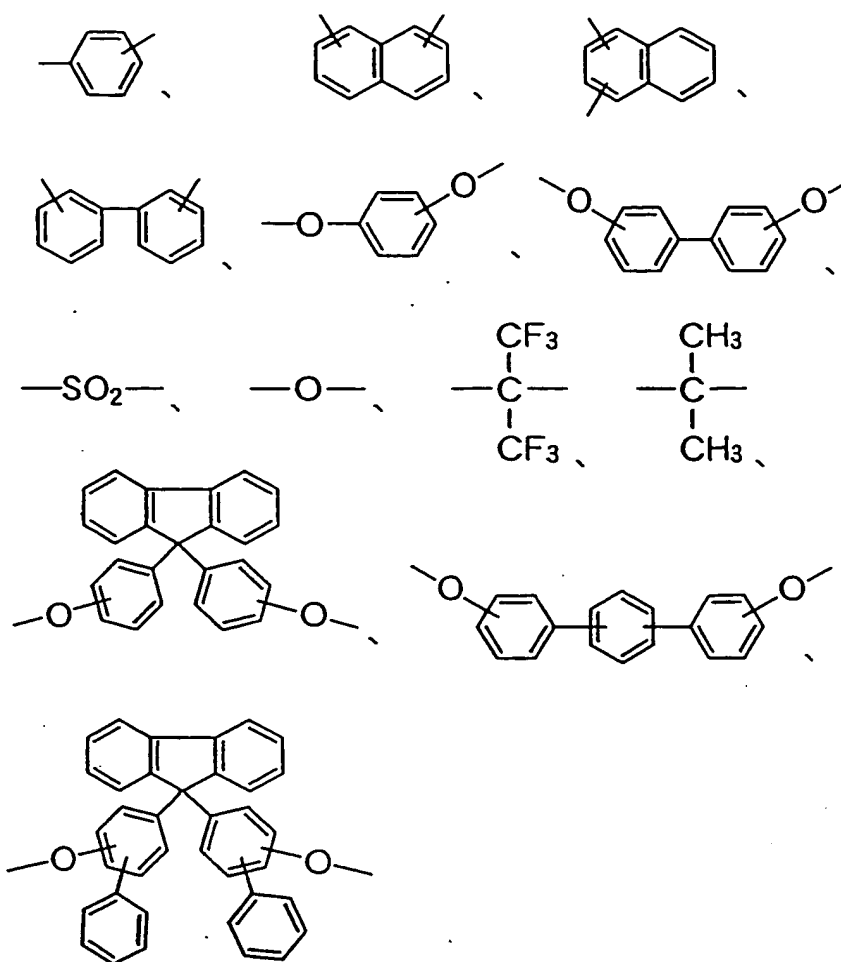
式 (C)-2 :





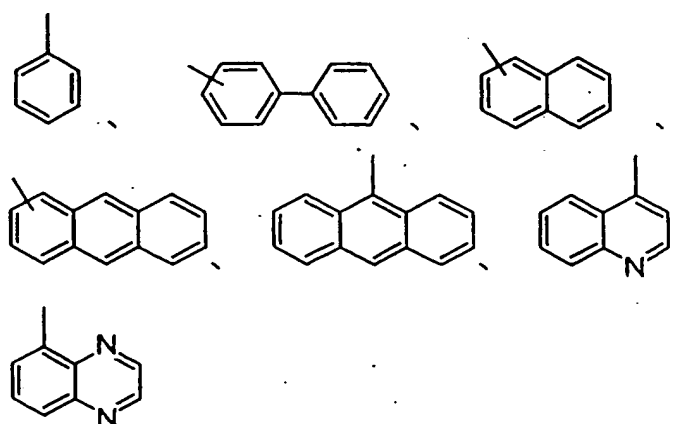
[式 (A) 及び式 (F) 中の X¹は、式 (G)

式 (G) :



で表される基の中から選ばれる二価の基を示し、式 (C) の中の R は、アルキル基又は式 (H)

式 (H) :



で表される基の中から選ばれる一価の基を示す。また、式 (A)、式 (B)、式 (C)、式 (D)、式 (E)、式 (F) 及び式 (G) で表される基におけるベンゼン環上の水素

原子は、炭素数 1～4 のアルキル基、フッ素原子及びトリフルオロメチル基の中から選ばれる少なくとも 1 個の基で置換されていてもよい。]

(3) 第(1)項又は第(2)項記載のポリベンゾオキサゾール樹脂前駆体より、縮合反応及び架橋反応を経て得られたことを特徴とするポリベンゾオキサゾール樹脂、

(4) 第(3)項記載のポリベンゾオキサゾール樹脂を含むことを特徴とする絶縁膜、及び

(5) 第(4)項記載の絶縁膜からなる多層配線用層間絶縁膜及び／又は表面保護膜を有することを特徴とする半導体装置、
を提供するものである。

発明を実施するための最良の形態

本発明のポリベンゾオキサゾール樹脂前駆体は、分子内に架橋性基を有するものであって、該架橋性基としては、例えば 3 次元架橋可能な置換基であるエチニル基、置換エチニル基、内部アセチレン基、ビフェニレン基、シアナト基、マレイミド基、ナジイミド基、プロバルギル基などを挙げることができる。これらは分子内に 1 個有していてもよく、2 個以上有していてもよい。

このようなポリベンゾオキサゾール樹脂前駆体としては、特に前記一般式 [1] で表される構造のものが好適である。

この一般式 [1] で表されるポリベンゾオキサゾール樹脂前駆体は、前記式 (A) に表される四価の基の中のいずれかを有するビスアミノフェノール化合物の少なくとも 1 種と、式 (B)、式 (C)、式 (D)、式 (E) に表される二価の基の中のいずれかの架橋性基を有するジカルボン酸の 1 種又は 2 種以上とを用いて、あるいはジカルボン酸として、前記ジカルボン酸と式 (F) に表される二価の基の中のいずれかを有するジカルボン酸とを併用し、従来の酸クロリド法、活性化エステル法、ポリリン酸やジシクロヘキシルカルボジイミド等の脱水縮合剤

の存在下での縮合反応等の方法により得ることができる。また、前記一般式 [1] で表される構造のエチニル、フェニルエチニル、アルキルエチニル、ビフェニレン、及び内部アセチレンの1種又は2種以上の骨格を有するポリアミドに、従来から用いられてきた、架橋基を有さない（架橋反応しない）タイプの別のポリアミドを組み合わせ、相互侵入網目構造とすることによっても、同様に高耐熱性の樹脂を得ることが可能である。この場合、エチニル、フェニルエチニル、アルキルエチニル、ビフェニレン、内部アセチレン骨格を有さないポリアミドは、前記式 (A) に表される四価の基の中のいずれかを有するビスアミノフェノール化合物の少なくとも1種と、式 (F) に表される二価の基の中のいずれかを有するジカルボン酸の少なくとも1種とを用いて、同様の方法により得ることができる。

本発明で用いる、式 (A) に表される四価の基を有するビスアミノフェノール化合物としては、2,4-ジアミノレゾルシノール、4,6-ジアミノレゾルシノール、2,2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2,2-ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2,2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシフェニル)プロパン、3,3'-ジアミノ-4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、4,4'-ジアミノ-3,3'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、3,3'-ジアミノ-4,4'-ジヒドロキシビフェニル、4,4'-ジアミノ-3,3'-ジヒドロキシビフェニル、9,9-ビス(4-((4-アミノ-3-ヒドロキシ)フェノキシ)フェニル)フルオレン、9,9-ビス(4-((3-アミノ-4-ヒドロキシ)フェノキシ)フェニル)フルオレン、9,9-ビス((4-アミノ-3-ヒドロキシ)フェニル)フルオレン、9,9-ビス((3-アミノ-4-ヒドロキシ)フェニル)フルオレン、9,9-ビス(4-((4-アミノ-3-ヒドロキシ)フェノキシ)-3-フェニル-フェニル)-フルオレン、9,9-ビス(4-((3-アミノ-4-ヒドロキシ)フェノキシ)-3-フェニル-フェニル)-フルオレン、9,9-ビス((2-アミノ-3-ヒドロキシ-4-フェニル)-フェニル)-フルオレン、9,9-ビス((2-ヒドロキシ-3-アミノ-4-フェニル)-フェニル)-フルオ

レン、3,3'-ジアミノ-4,4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、4,4'-ジアミノ-3,3'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、2,2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシ-2-トリフルオロメチルフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシ-2-トリフルオロメチルフェニル)プロパン、2,2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシ-5-トリフルオロメチルフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシ-5-トリフルオロメチルフェニル)プロパン、2,2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシ-6-トリフルオロメチルフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシ-6-トリフルオロメチルフェニル)プロパン、2,2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシ-2-トリフルオロメチルフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2,2-ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシ-2-トリフルオロメチルフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2,2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシ-5-トリフルオロメチルフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2,2-ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシ-5-トリフルオロメチルフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2,2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシ-6-トリフルオロメチルフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2,2-ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシ-6-トリフルオロメチルフェニル)ヘキサフルオロプロパン、3,3'-ジアミノ-4,4'-ジヒドロキシ-2,2'-ビス(トリフルオロメチル)ビフェニル、4,4'-ジアミノ-3,3'-ジヒドロキシ-2,2'-ビス(トリフルオロメチル)ビフェニル、3,3'-ジアミノ-4,4'-ジヒドロキシ-5,5'-ビス(トリフルオロメチル)ビフェニル、4,4'-ジアミノ-3,3'-ジヒドロキシ-5,5'-ビス(トリフルオロメチル)ビフェニル、3,3'-ジアミノ-4,4'-ジヒドロキシ-6,6'-ビス(トリフルオロメチル)ビフェニル、4,4'-ジアミノ-3,3'-ジヒドロキシ-6,6'-ビス(トリフルオロメチル)ビフェニル等が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、また2種類以上を組み合わせ使用してもよい。

本発明で用いる、式(B)に表される二価の基を有するエチニル骨格を持つジカルボン酸の例としては、3-エチニルフタル酸、4-エチニルフタル酸、2-エチニルイソフタル酸、4-エチニルイソフタル酸、5-エチニルイソフタル酸、

2-エチニルテレフタル酸、3-エチニルテレフタル酸、5-エチニル-テレフタル酸、2-エチニル-1,5-ナフタレンジカルボン酸、3-エチニル-1,5-ナフタレンジカルボン酸、4-エチニル-1,5-ナフタレンジカルボン酸、1-エチニル-2,6-ナフタレンジカルボン酸、3-エチニル-2,6-ナフタレンジカルボン酸、4-エチニル-2,6-ナフタレンジカルボン酸、2-エチニル-1,6-ナフタレンジカルボン酸、3-エチニル-1,6-ナフタレンジカルボン酸、4-エチニル-1,6-ナフタレンジカルボン酸、5-エチニル-1,6-ナフタレンジカルボン酸、7-エチニル-1,6-ナフタレンジカルボン酸、8-エチニル-1,6-ナフタレンジカルボン酸、3,3'-ジエチニル-2,2'-ビフェニルジカルボン酸、4,4'-ジエチニル-2,2'-ビフェニルジカルボン酸、5,5'-ジエチニル-2,2'-ビフェニルジカルボン酸、6,6'-ジエチニル-2,2'-ビフェニルジカルボン酸、2,2'-ジエチニル-3,3'-ビフェニルジカルボン酸、4,4'-ジエチニル-3,3'-ビフェニルジカルボン酸、5,5'-ジエチニル-3,3'-ビフェニルジカルボン酸、6,6'-ジエチニル-3,3'-ビフェニルジカルボン酸、2,2'-ジエチニル-4,4'-ビフェニルジカルボン酸、3,3'-ジエチニル-4,4'-ビフェニルジカルボン酸、2,2-ビス(2-カルボキシ-3-エチニルフェニル)プロパン、2,2-ビス(2-カルボキシ-4-エチニルフェニル)プロパン、2,2-ビス(2-カルボキシ-5-エチニルフェニル)プロパン、2,2-ビス(2-カルボキシ-6-エチニルフェニル)プロパン、2,2-ビス(3-カルボキシ-2-エチニルフェニル)プロパン、2,2-ビス(3-カルボキシ-4-エチニルフェニル)プロパン、2,2-ビス(3-カルボキシ-5-エチニルフェニル)プロパン、2,2-ビス(3-カルボキシ-6-エチニルフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-カルボキシ-2-エチニルフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-カルボキシ-3-エチニルフェニル)プロパン、2,2-ビス(2-カルボキシ-4-エチニルフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2,2-ビス(3-カルボキシ-5-エチニルフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2,2-ビス(4-カルボキシ-2-エチニルフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2,2-ビス(4-カルボキシ-3-エチニルフェニル)ヘキサフルオロプロパン、4-エチニル-1,3-

ジカルボキシシクロプロパン、5-エチニル-2,2-ジカルボキシシクロプロパン、1,3-ビス(4-カルボキシフェノキシ)-5-エチニルベンゼンの構造異性体、1,3-ビス(4-カルボキシフェニル)-5-エチニルベンゼンの構造異性体、5-(3-エチニルフェノキシ)-イソフタル酸、5-(1-エチニルフェノキシ)-イソフタル酸、5-(2-エチニルフェノキシ)-イソフタル酸、2-(1-エチニルフェノキシ)テレフタル酸、2-(2-エチニルフェノキシ)テレフタル酸、2-(3-エチニルフェノキシ)テレフタル酸、5-(1-エチニルフェニル)-イソフタル酸、5-(2-エチニルフェニル)-イソフタル酸、5-(3-エチニルフェニル)-イソフタル酸、2-(1-エチニルフェニル)-テレフタル酸、2-(2-エチニルフェニル)-テレフタル酸、2-(3-エチニルフェニル)-テレフタル酸等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらは単独で用いてもよく、また2種類以上を組み合わせ使用してもよい。また、2種以上のビスアミノフェノール化合物を組み合わせ使用することも可能である。

本発明で用いる、式(C)に表される二価の基において、R置換基としてはアルキル基、又は式(H)で表される一価の基、具体的にはフェニル基、ビフェニル基、ナフチル基、アントリル基、キノリル基、キノキサリル基が挙げられる。たとえば、R置換基がフェニル基であるフェニルエチニル骨格を持つジカルボン酸の例としては、3-フェニルエチニルフタル酸、4-フェニルエチニルフタル酸、2-フェニルエチニルイソフタル酸、4-フェニルエチニルイソフタル酸、5-フェニルエチニルイソフタル酸、2-フェニルエチニルテレフタル酸、3-フェニルエチニルテレフタル酸、2-フェニルエチニル-1,5-ナフタレンジカルボン酸、3-フェニルエチニル-1,5-ナフタレンジカルボン酸、4-フェニルエチニル-1,5-ナフタレンジカルボン酸、1-フェニルエチニル-2,6-ナフタレンジカルボン酸、3-フェニルエチニル-2,6-ナフタレンジカルボン酸、4-フェニルエチニル-2,6-ナフタレンジカルボン酸、2-フェニルエチニル-1,6-ナフタレンジカルボン酸、3-フェニルエチニル-1,6-ナフタレンジカルボン酸、4-フェニルエチニル-1,6-ナフタレンジカルボン酸、5-フェニルエチニル-1,6-ナフタレンジカルボン酸、7-

フェニルエチニル-1,6-ナフタレンジカルボン酸、8-フェニルエチニル-1,6-ナフタレンジカルボン酸、3,3'-ジフェニルエチニル-2,2'-ビフェニルジカルボン酸、4,4'-ジフェニルエチニル-2,2'-ビフェニルジカルボン酸、5,5'-ジフェニルエチニル-2,2'-ビフェニルジカルボン酸、6,6'-ジフェニルエチニル-2,2'-ビフェニルジカルボン酸、2,2'-ジフェニルエチニル-3,3'-ビフェニルジカルボン酸、4,4'-ジフェニルエチニル-3,3'-ビフェニルジカルボン酸、5,5'-ジフェニルエチニル-3,3'-ビフェニルジカルボン酸、6,6'-ジフェニルエチニル-3,3'-ビフェニルジカルボン酸、2,2'-ジフェニルエチニル-4,4'-ビフェニルジカルボン酸、3,3'-ジフェニルエチニル-4,4'-ビフェニルジカルボン酸、2,2-ビス(2-カルボキシ-3-フェニルエチニルフェニル)プロパン、2,2-ビス(2-カルボキシ-4-フェニルエチニルフェニル)プロパン、2,2-ビス(2-カルボキシ-5-フェニルエチニルフェニル)プロパン、2,2-ビス(2-カルボキシ-6-フェニルエチニルフェニル)プロパン、2,2-ビス(3-カルボキシ-2-フェニルエチニルフェニル)プロパン、2,2-ビス(3-カルボキシ-4-フェニルエチニルフェニル)プロパン、2,2-ビス(3-カルボキシ-5-フェニルエチニルフェニル)プロパン、2,2-ビス(3-カルボキシ-6-フェニルエチニルフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-カルボキシ-2-フェニルエチニルフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-カルボキシ-3-フェニルエチニルフェニル)プロパン、2,2-ビス(2-カルボキシ-4-フェニルエチニルフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2,2-ビス(3-カルボキシ-5-フェニルエチニルフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2,2-ビス(4-カルボキシ-2-フェニルエチニルフェニル)ヘキサフルオロプロパン、4-フェニルエチニル-1,3-ジカルボキシシクロプロパン、5-フェニルエチニル-2,2-ジカルボキシシクロプロパン、1,3-ビス(4-カルボキシ-フェノキシ)-5-フェニルエチニル-ベンゼンの構造異性体、1,3-ビス(4-カルボキシ-フェニル)-5-フェニルエチニル-ベンゼンの構造異性体、5-(1-フェニルエチニル-フェノキシ)-イソフタル酸、5-

(2-フェニルエチニル-フェノキシ)-イソフタル酸、5-(3-フェニルエチニル-フェノキシ)イソフタル酸、2-(1-フェニルエチニル-フェノキシ)テレフタル酸、2-(2-フェニルエチニル-フェノキシ)テレフタル酸、2-(3-フェニルエチニル-フェノキシ)テレフタル酸、5-(1-フェニルエチニル-フェニル)-イソフタル酸、5-(2-フェニルエチニル-フェニル)-イソフタル酸、5-(3-フェニルエチニル-フェニル)-イソフタル酸、2-(1-フェニルエチニル-フェニル)-テレフタル酸、2-(2-フェニルエチニル-フェニル)-テレフタル酸、2-(3-フェニルエチニル-フェニル)-テレフタル酸等が挙げられる。

また、R置換基がアルキル基であるアルキルエチニル骨格を持つ例としては、3-ヘキシニルフタル酸、4-ヘキシニルフタル酸、2-ヘキシニルイソフタル酸、4-ヘキシニルイソフタル酸、5-ヘキシニルイソフタル酸、2-ヘキシニルテレフタル酸、3-ヘキシニルテレフタル酸、2-ヘキシニル-1,5-ナフトレンジカルボン酸、3-ヘキシニル-1,5-ナフトレンジカルボン酸、4-ヘキシニル-1,5-ナフトレンジカルボン酸、1-ヘキシニル-2,6-ナフトレンジカルボン酸、3-ヘキシニル-2,6-ナフトレンジカルボン酸、4-ヘキシニル-2,6-ナフトレンジカルボン酸、2-ヘキシニル-1,6-ナフトレンジカルボン酸、3-ヘキシニル-1,6-ナフトレンジカルボン酸、4-ヘキシニル-1,6-ナフトレンジカルボン酸、5-ヘキシニル-1,6-ナフトレンジカルボン酸、7-ヘキシニル-1,6-ナフトレンジカルボン酸、8-ヘキシニル-1,6-ナフトレンジカルボン酸、3,3'-ジヘキシニル-2,2'-ビフェニルジカルボン酸、4,4'-ジヘキシニル-2,2'-ビフェニルジカルボン酸、5,5'-ジヘキシニル-2,2'-ビフェニルジカルボン酸、6,6'-ジヘキシニル-2,2'-ビフェニルジカルボン酸、2,2'-ジヘキシニル-3,3'-ビフェニルジカルボン酸、4,4'-ジヘキシニル-3,3'-ビフェニルジカルボン酸、5,5'-ジヘキシニル-3,3'-ビフェニルジカルボン酸、6,6'-ジヘキシニル-3,3'-ビフェニルジカルボン酸、2,2'-ジヘキシニル-4,4'-ビフェニルジカルボン酸、3,3'-ジヘキシニル-4,4'-ビフェニルジカルボン酸、2,2-ビス(2-カルボキシ-3-ヘキシニルフェニル)プロパン、2,2

ービス (2-カルボキシ-4-ヘキシニルフェニル) プロパン、2,2-ビス (2-カルボキシ-5-ヘキシニルフェニル) プロパン、2,2-ビス (2-カルボキシ-6-ヘキシニルフェニル) プロパン、2,2-ビス (3-カルボキシ-2-ヘキシニルフェニル) プロパン、2,2-ビス (3-カルボキシ-4-ヘキシニルフェニル) プロパン、2,2-ビス (3-カルボキシ-5-ヘキシニルフェニル) プロパン、2,2-ビス (3-カルボキシ-6-ヘキシニルフェニル) プロパン、2,2-ビス (4-カルボキシ-2-ヘキシニルフェニル) プロパン、2,2-ビス (4-カルボキシ-3-ヘキシニルフェニル) プロパン、2,2-ビス (2-カルボキシ-4-ヘキシニルフェニル) ヘキサフルオロプロパン、2,2-ビス (3-カルボキシ-5-ヘキシニルフェニル) ヘキサフルオロプロパン、2,2-ビス (4-カルボキシ-2-ヘキシニルフェニル) ヘキサフルオロプロパン、4-ヘキシニル-1,3-ジカルボキシシクロプロパン、5-ヘキシニル-2,2-ジカルボキシシクロプロパン、1,3-ビス (4-カルボキシフェノキシ) -5-ヘキシニル-ベンゼンの構造異性体、1,3-ビス (4-カルボキシフェニル) -5-ヘキシニル-ベンゼンの構造異性体、5-(3-ヘキシニル-フェノキシ) -イソフタル酸、5-(1-ヘキシニル-フェノキシ) -イソフタル酸、5-(2-ヘキシニル-フェノキシ) イソフタル酸、2-(1-ヘキシニル-フェノキシ) テレフタル酸、2-(2-ヘキシニル-フェノキシ) テレフタル酸、2-(3-ヘキシニル-フェノキシ) テレフタル酸、5-(1-ヘキシニル-フェニル) -イソフタル酸、5-(2-ヘキシニル-フェニル) -イソフタル酸、5-(3-ヘキシニル-フェニル) -イソフタル酸、2-(1-ヘキシニル-フェニル) -テレフタル酸、2-(2-ヘキシニル-フェニル) -テレフタル酸、2-(3-ヘキシニル-フェニル) -テレフタル酸等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

これらは単独で用いてもよく、また2種類以上を組み合わせ使用してもよい。また、2種以上のビスアミノフェノール化合物を組み合わせ使用することも可能である。

本発明で用いる、式 (D) に表される二価の基を有するビフェニレン骨格を持つジカルボン酸の例としては、1,2-ビフェニレンジカルボン酸、1,3-ビ

フェニレンジカルボン酸、1,4-ビフェニレンジカルボン酸、1,5-ビフェニレンジカルボン酸、1,6-ビフェニレンジカルボン酸、1,7-ビフェニレンジカルボン酸、1,8-ビフェニレンジカルボン酸、2,3-ビフェニレンジカルボン酸、2,6-ビフェニレンジカルボン酸、2,7-ビフェニレンジカルボン酸などが挙げられ、得られる塗膜の性能から、2,6-ビフェニレンジカルボン酸、2,7-ビフェニレンジカルボン酸が特に好ましい。これらは単独で用いてもよく、また2種類以上を組み合わせて使用してもよい。

本発明で用いる式(E)に表される二価の基を有する内部アセチレン骨格を持つジカルボン酸の例としては、4,4'-トランジカルボン酸、3,4'-トランジカルボン酸、3,3'-トランジカルボン酸、2,4'-トランジカルボン酸、2,3'-トランジカルボン酸、2,2'-トランジカルボン酸などを1種、または2種以上混合して用いることができる。

前記各種トランジカルボン酸は、例えば、安息香酸エステル誘導体からスチルベンを作製し、その後にトラン骨格を作製して合成する方法や、安息香酸エステル誘導体とフェニルエチニル誘導体から、ヘック反応を用いてトラン骨格を導入することにより合成する方法などで得ることができる。

本発明で用いる、式(F)に表される二価の基を有するジカルボン酸の例としては、イソフタル酸、テレフタル酸、4,4'-ビフェニルジカルボン酸、3,4'-ビフェニルジカルボン酸、3,3'-ビフェニルジカルボン酸、1,4-ナフタレンジカルボン酸、2,3-ナフタレンジカルボン酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、4,4'-スルホニルビス安息香酸、3,4'-スルホニルビス安息香酸、3,3'-スルホニルビス安息香酸、4,4'-オキシビス安息香酸、3,4'-オキシビス安息香酸、3,3'-オキシビス安息香酸、2,2-ビス(4-カルボキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(3-カルボキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-カルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2,2-ビス(3-カルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2,2'-ジメチル-4,4'-ビフェニルジカルボン酸、3,3'-ジメチル-4,4'-ビフェニルジカルボン酸、2,2'-ジメチル-3,3'-ビフェニルジカルボン酸、2,2'-ビス(トリフルオロメチル)-4,4'-ビフェニルジカルボン酸、3,3'-ビス(トリフルオロ

メチル) - 4,4'-ビフェニルジカルボン酸、2,2'-ビス (トリフルオロメチル) - 3,3'-ビフェニルジカルボン酸、9,9-ビス (4- (4-カルボキシフェノキシ) フェニル) フルオレン、9,9-ビス (4- (3-カルボキシフェノキシ) フェニル) フルオレン、4,4'-ビス (4-カルボキシフェノキシ) ビフェニル、4,4'-ビス (3-カルボキシフェノキシ) ビフェニル、3,4'-ビス (4-カルボキシフェノキシ) ビフェニル、3,4'-ビス (3-カルボキシフェノキシ) ビフェニル、3,3'-ビス (4-カルボキシフェノキシ) ビフェニル、3,3'-ビス (3-カルボキシフェノキシ) ビフェニル、4,4'-ビス (4-カルボキシフェノキシ) -p-ターフェニル、4,4'-ビス (4-カルボキシフェノキシ) -m-ターフェニル、3,4'-ビス (4-カルボキシフェノキシ) -p-ターフェニル、3,3'-ビス (4-カルボキシフェノキシ) -p-ターフェニル、3,4'-ビス (4-カルボキシフェノキシ) -m-ターフェニル、3,3'-ビス (4-カルボキシフェノキシ) -m-ターフェニル、4,4'-ビス (3-カルボキシフェノキシ) -p-ターフェニル、4,4'-ビス (3-カルボキシフェノキシ) -m-ターフェニル、3,4'-ビス (3-カルボキシフェノキシ) -p-ターフェニル、3,3'-ビス (3-カルボキシフェノキシ) -p-ターフェニル、3,4'-ビス (3-カルボキシフェノキシ) -m-ターフェニル、3,3'-ビス (3-カルボキシフェノキシ) -m-ターフェニル、3-フルオロイソフタル酸、2-フルオロイソフタル酸、2-フルオロテレフタル酸、2,4,5,6-テトラフルオロイソフタル酸、2,3,5,6-テトラフルオロテレフタル酸、5-トリフルオロメチルソフタル酸、9,9-ビス-(2-カルボキシ-フェニル)フルオレン、9,9-ビス-(3-カルボキシ-フェニル)フルオレン、9,9-ビス-(4-カルボキシ-フェニル)フルオレン、ビス-((2-カルボキシ-3-フェニル)-フェニル)-フルオレン、ビス-((4-カルボキシ-3-フェニル)-フェニル)-フルオレン、ビス-((5-カルボキシ-3-フェニル)-フェニル)-フルオレン、ビス-((6-カルボキシ-3-フェニル)-フェニル)-フルオレン、9,9-ビス (4- (2-カルボキシ-フェノキシ) -フェニル) -フルオレン、9,9-ビス (4- (3-カルボキシ-フェノキシ) -フェニル) -フルオレン、9,9-ビス (4- (4-カルボキシ-フェノ

キシ) - フェニル) - フルオレン、9,9-ビス ((4- (2-カルボキシ-フェノキシ) - 3-フェニル) - フェニル) - フルオレン、9,9-ビス ((4- (3-カルボキシ-フェノキシ) - 3-フェニル) - フェニル) - フルオレン、9,9-ビス ((4- (4-カルボキシ-フェノキシ) - 3-フェニル) - フェニル) - フルオレン等が挙げられ、これらは単独で用いてもよく、また2種類以上を組み合わせ使用してもよい。

なお、式 (A)、式 (B)、式 (C)、式 (D)、式 (E)、式 (F) 及び式 (G) で表される基におけるベンゼン環上の水素原子は、炭素数 1~4 のアルキル基、フッ素原子及びトルフルオロメチル基の中から選ばれる少なくとも 1 個の基で置換されていてもよい。上記炭素数 1~4 のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、t-ブチル基などが挙げられる。

本発明のポリベンゾオキサゾール樹脂前駆体は、加熱することにより縮合反応及び架橋反応を生じさせ、ポリベンゾオキサゾール樹脂を得ることができる。一般式 [1] で示した構造中の m 及び n は、前記のようにその合計が 2~1000 までの整数であるが、好ましくは、5~100 までとするのが良い。ここで、1001 以上の場合、例えば有機溶剤へ溶解した際にワニスの粘度が高く、取り扱いが非常に困難になり実用的ではない。また、m 及び n は、式

$$0.05 \leq (m / (m+n)) \leq 1$$

の関係を満たす整数であるが、好ましくは、式

$$0.5 \leq (m / (m+n)) \leq 1$$

の関係を満たす整数である。ここで、

$$(m / (m+n)) < 0.05$$

の場合には、架橋性基を持つ繰り返し単位の数が少ないことを意味し、架橋反応部位が少ないため、耐熱性が向上せず好ましくない。また、架橋性基を有する繰り返し単位と、それを有しない繰り返し単位の配列は、ブロック状であっても、ランダム状であっても良い。

本発明のポリベンゾオキサゾール樹脂前駆体の製造方法としては、前記製造方法の中で、例えば、酸クロリド法では、使用する酸クロリドは、まず、N,N-

ジメチルホルムアミド等の触媒存在下で、ジカルボン酸と過剰量の塩化チオニルとを、室温ないし130℃程度の温度で反応させ、過剰の塩化チオニルを加熱及び減圧により留去した後、残査をヘキサン等の溶媒で再結晶することにより得ることができる。このようにして製造したジカルボン酸クロリドを、ビスアミノフェノール化合物と共に、通常N-メチル-2-ピロリドン、N,N'-ジメチルアセトアミド等の極性溶媒に溶解し、ピリジン等の酸受容剤存在下で、室温ないし-30℃程度の温度で反応させることにより、ポリベンゾオキサゾール前駆体を得ることができる。また、前記式(A)に表される四価の基の中のいずれかを有するビスアミノフェノール化合物の少なくとも1種と、式(B)、式(C)、式(D)、式(E)に表される二価の基の中のいずれかを有するジカルボン酸の1種又は2種以上とを用いることにより得られたポリベンゾオキサゾール樹脂前駆体の繰り返し単位の配列は、ブロック的で合ってもランダム的であっても良い。さらに、一般式[1]において架橋性基を有する繰り返し単位と、それを有しない繰り返し単位の配列は、ブロック的であっても、ランダム的であってもかまわない。例えば、ブロック的な繰り返し単位の製造方法としては、酸クロリド法による場合、式(A)から選ばれる四価の基を有するビスアミノフェノール化合物と式(F)から選ばれる二価の基を有するジカルボン酸のクロリドとを、予め反応させて分子量を上げた後、更に式(A)から選ばれる四価の基を有するビスアミノフェノール化合物と、式(B)、式(C)、式(D)及び式(E)で表される二価の基の中から選ばれる架橋に寄与する構造を有するジカルボン酸のクロリドとを反応させることにより得ることができる。

また、逆に、式(A)から選ばれる四価の基を有するビスアミノフェノール化合物と、式(B)、式(C)、式(D)及び式(E)で表される二価の基の中から選ばれる架橋に寄与する構造を有するジカルボン酸のクロリドとを、予め反応させて分子量を上げた後、更に式(A)から選ばれる四価の基を有するビスアミノフェノール化合物と式(F)から選ばれる二価の基を有するジカルボン酸クロリドとを反応させてもよい。

ランダムな繰り返し単位の場合は、式(A)から選ばれる四価の基を有するビスアミノフェノール化合物と式(F)から選ばれる二価の基を有するジカルボン

酸のクロリドと式 (B)、式 (C)、式 (D) 及び式 (E) で表される二価の基の中から選ばれる架橋に寄与する構造を有するジカルボン酸のクロリドとを、同時に反応させることにより得ることができる。

本発明において、ポリベンゾオキサゾール樹脂前駆体を溶解し、絶縁膜用材料として加工に用いる有機溶媒としては、用いる溶質の構造によりそれぞれ異なるが、例えば、炭酸プロピレン、ジアセトンアルコール、N-メチル-2-ピロリドン、γ-ブチロラクトン、N,N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノn-ブチルエーテル、プロピレングリコールジアセテート、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸ブチル、メチル-1,3-ブチレングリコールアセテート、1,3-ブチレングリコール-3-モノメチルエーテル、ビルビン酸メチル、ビルビン酸エチル、メチル-3-メトキシプロピオネート、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、アニソール、4-エチルシクロヘキサノン、フェニルシクロヘキサノン、ジプロピレングリコールプロピルエーテル、ジプロピレングリコールブチルエーテル、トリプロピレングリコールメチルエーテル、トリプロピレングリコールプロピルエーテル、トリプロピレングリコールブチルエーテル等を挙げることができる。これらは1種又は2種以上を混合して用いることができる。

本発明のポリベンゾオキサゾール樹脂前駆体は、例えば、N-メチル-2-ピロリドン等の有機溶媒に溶解することでワニスを作製し、このワニスを適当な支持体、例えば、シリコンウエーハやセラミック基板等に塗布する。塗布方法としては、スピンナーを用いた回転塗布、スプレーコーターを用いた噴霧塗布、浸漬、印刷、ロールコーティング等が挙げられる。その後、乾燥し、加熱処理をして、溶媒除去に続いて、縮合反応及び架橋反応させ、ポリベンゾオキサゾール樹脂とし、それを含む絶縁膜として使用することができる。

本発明で用いる絶縁膜用材料には、必要に応じて、各種添加剤として、界面活

性剤、シラン系に代表されるカップリング剤、酸素ラジカルやイオウラジカルを加熱により発生するラジカル開始剤等を添加することができる。また、当該前駆体に、感光剤としてのナフトキノンジアジド化合物と一緒に用いることで、感光性樹脂組成物として用いることが可能である。

本発明の半導体装置は、上記ポリベンゾオキサゾール樹脂を含む絶縁膜からなる多層配線用層間絶縁膜及び／又は表面保護膜を有するものである。

本発明の絶縁膜を半導体装置の多層配線用層間絶縁膜に用いる場合の例としては、まず、接着性を向上させる場合、接着性コーティング剤を半導体基板上に、塗布して、塗膜を形成する。塗布の方法としては、スピナーによる回転塗布、スプレーコーターによる噴霧塗布、浸漬、印刷、ロールコーティング等が挙げられる。その後、有機溶剤の沸点以上の温度でプリベークして有機溶剤を蒸発乾燥させることにより、接着性コーティング膜を形成する。

次に、前記接着性コーティング膜の上に、本発明に係る絶縁膜用材料の溶液を、前記同様の方法により、積層するように塗布して、塗膜を形成する。次いで、塗膜を前記の条件でプリベークして有機溶剤を蒸発乾燥し、更に、加熱処理することにより、層間絶縁膜を形成することができる。

同様にして、樹脂膜を形成して表面保護膜とすることもできる。

実施例

以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの例によって何んら限定されるものではない。

なお、実施例及び比較例で合成したポリマー及びこのポリマーから作製したフィルムを用い、下記の方法により、ガラス転移温度、熱分解温度、溶解性及び比誘電率を測定した。

(1) ガラス転移温度

フィルムについて、セイコーインスツルメンツ(株)製DMS 6100を用いて、窒素ガス300 mL/min.フロー下、昇温速度3°C/min.、周波数1 Hzの条件により測定し、 $\tan \delta$ のピークトップ温度をガラス転移温度とした。

(2) 熱分解温度

フィルムについて、セイコーインスツルメンツ(株)製TG/DTA 220を用

いて、窒素ガス 200 mL/min. フロー下、昇温速度 10 °C/min. の条件により測定し、重量の減少が 5 % に到達した温度を熱分解温度とした。

(3) 溶解性

ポリベンゾオキサゾール樹脂前駆体 1 g と、N-メチル-2-ピロリドン 3 g を、ふた付きのガラス製サンプル容器に精秤し、攪拌子で 1 時間攪拌後の不溶物の有無により判断した。

(4) 比誘電率

JIS-K 6911 に準拠し、周波数 100 kHz で、ヒューレットパッカード社製 HP-4284A Precision LCR メーターを用いてフィルム
の容量測定を行い下記計算式により比誘電率を算出した。

$$\text{比誘電率} = (\text{容量測定値} \times \text{フィルムの厚み}) / (\text{真空の誘電率} \times \text{測定面積})$$

製造例 1

5-エチニルイソフタル酸ジクロリドの製造

(1) 5-トリフルオロメタンスルホニロキシイソフタル酸ジメチルの合成

温度計、ジムロート冷却管、塩化カルシウム管、攪拌機を備えた 4 つ口の 5 L フラスコに、5-ヒドロキシイソフタル酸ジメチル 190.0 g (0.904 mol)、脱水トルエン 3 L、脱水ピリジン 214.7 g (2.718 mol) を仕込み、攪拌しながら -30 °C まで冷却した。ここに無水トリフルオロメタンスルホン酸 510.2 g (1.808 mol) を、温度が -25 °C 以上に上がらないように注意しながら、ゆっくりと滴下した。この場合、滴下が終了するまでに 1 時間を要した。滴下終了後、反応温度を 0 °C に昇温し 1 時間、さらに室温に昇温し 5 時間反応した。得られた反応混合物を 4 L の氷水に注ぎ、水層と有機層を分離した。更に水層を 500 mL のトルエンで 2 回抽出し、これを先の有機層とあわせた。この有機層を水 3 L で 2 回洗浄し、無水硫酸マグネシウム 100 g で乾燥、ろ過により無水硫酸マグネシウムを除去し、ロータリーエバポレーターでトルエンを留去、減圧乾燥することによって、淡黄色固体の 5-トリフルオロメタンスルホニロキシイソフタル酸ジメチルを 294.0 g 得た (収率 95%)。この粗生成物をヘキサンで、再結晶することによって白色針状晶を得、これを次の反応に用いた。

(2) 4-[3,5-ビス(メトキシカルボニル)フェニル]-2-メチル-3

ーブチン-1-オール合成

温度計、ジムロート冷却管、窒素導入管、攪拌機を備えた4つ口の1 Lフラスコに、上記(1)で得られた5-トリフルオロメタンスルホニロキシイソフタル酸ジメチル125 g (0.365 mol)、トリフェニルホスフィン1.1 g (0.00419 mol)、ヨウ化銅0.275 g (0.00144 mol)、3-メチル-1-ブチン-3-オール33.73 g (0.401 mol)を仕込み、窒素を流した。脱水トリエチルアミン375 mLおよび脱水ピリジン200 mLを加え、攪拌溶解した。1時間窒素を流し続けた後、ジクロロビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム0.3 g (0.000427 mol)を素早く添加し、オイルバスで1時間加熱還流した。その後、トリエチルアミンおよびピリジンを減圧留去し、粘稠な褐色溶液を得た。これを水500 mLに注ぎ析出した固形物をろ取し、さらに水500 mL、5モル/リットル濃度塩酸500 mL、水500 mLで各2回洗浄した。この固形物を、50°Cで減圧乾燥することにより、98.8 gの4-[3,5-ビス(メトキシカルボニル)フェニル]-2-メチル-3-ブチン-1-オールを得た(収率98%)。

(3) 5-エチニルイソフタル酸二カリウム塩の合成

温度計、ジムロート冷却管、攪拌機を備えた5 Lの4つ口フラスコにn-ブタノール3 L、水酸化カリウム(85%)182 g (2.763 mol)を仕込み、加熱還流して溶解した。これに上記(2)で合成した4-[3,5-ビス(メトキシカルボニル)フェニル]-2-メチル-3-ブチン-1-オール95 g (0.344 mol)を加えて30分間加熱還流した。これを氷浴にて冷却し、析出した結晶をろ取した。この結晶をエタノール1 Lで2回洗浄し、60°Cで減圧乾燥することによって、88.87 gの5-エチニルイソフタル酸二カリウム塩を得た(収率97%)。

(4) 5-エチニルイソフタル酸ジクロリドの合成

温度計、ジムロート冷却管、攪拌機を備えた2 Lの4つ口フラスコに、上記(3)で得られた5-エチニルイソフタル酸二カリウム塩80 g (0.3 mol)、クロロホルム400 mLを仕込み、0°Cに冷却した。これに塩化チオニル391 g (4.5 mol)を、5°C以下で1時間かけて滴下した。その後、ジメチルホルムア

ミド4 mL、ヒドロキノン4 gを加え、45～50℃で3時間攪拌した。冷却後ろ過して結晶を除き、結晶をクロロホルム150 mLで洗浄した。ろ液と洗浄液をあわせて40℃以下で減圧濃縮し、得られた残渣をジエチルエーテル200 mLで2回抽出ろ過した。抽出液からジエチルエーテルを減圧留去することで、半固体の粗生成物を得た。これを乾燥したn-ヘキサンで洗浄し、続いてジエチルエーテルで再結晶することで13 gの5-エチニルイソフタル酸ジクロリドを得た（収率19%）。

また、上記の方法に準拠して、5-エチニルテレフタル酸ジクロリドを製造した。

製造例2

5-フェニルエチニルイソフタル酸ジクロリドの製造

(1) 5-ブロモイソフタル酸の合成

温度計、攪拌機、滴下ロートを備えた4つ口の1 Lフラスコに5-アミノイソフタル酸99.18 g (0.55 mol) と48重量%臭化水素酸165 mL、蒸留水150 mLを入れ、攪拌した。フラスコを5℃以下まで冷却し、ここへ亜硝酸ナトリウム39.4 g (0.57 mol) を、蒸留水52.5 mLに溶解したものを、1時間かけて滴下し、ジアゾニウム塩水溶液を得た。温度計、ジムロート冷却管、滴下ロート、攪拌機を備えた4つ口の3 Lフラスコに、臭化第一銅94.25 g (0.66 mol) と48重量%臭化水素酸45 mLを入れ、攪拌した。フラスコを0℃以下に冷却し、上記のジアゾニウム塩水溶液を2時間かけて滴下した。滴下終了後に室温で30分間攪拌し、続けて30分間還流させた。放冷後、析出物をろ別し、蒸留水2 Lで2回洗浄し、得られた白色固体を50℃で2日間減圧乾燥し、粗生成物117 gを得た。精製せずに次の反応へ用いた。

(2) 5-ブロモイソフタル酸ジメチルの合成

攪拌機、ジムロート冷却管を備えた500 mLフラスコに、上記(1)で得られた5-ブロモイソフタル酸110 g、メタノール500 mL、濃硫酸10 gを入れ、6時間還流させた。放冷後、蒸留水1 Lに滴下し、これを5重量%炭酸水素ナトリウム水溶液で中和した。析出物をろ別し、蒸留水2 Lで2回洗浄した後、得られた白色固体を50℃で2日間減圧乾燥し、5-ブロモイソフタル酸ジメチル1

0.9 g (0.4 mol) を得た (収率 89%)。

(3) 5-フェニルエチニルイソフタル酸ジクロリドの合成

製造例 1 (2) において、5-トリフルオロメタンスルホニロキシイソフタル酸ジメチル 12.5 g (0.365 mol) を、上記 (2) で得られた 5-ブロモイソフタル酸ジメチル 99.7 g (0.365 mol) とする以外は同様にして 80.8 g の 1-[3,5-ビス(メトキシカルボニル)フェニル]-2-フェニルエチンを得た (収率 75%)。

以下、製造例 1 (3) 及び (4) と同様にして、5-(2-フェニルエチニル)イソフタル酸二カリウム塩を得たのち、5-(2-フェニルエチニル)イソフタル酸ジクロリドを得た。

製造例 3

4,4'-トランジカルボン酸ジクロリドの製造

(1) 4-エチニル安息香酸メチルの合成

まず、「J. Org. Chem.」第 57 巻、第 6998~6999 ページ (1992 年) に記載されている方法に従って、4-エチニル安息香酸クロリドを合成した。

次に、氷浴中で、メタノール 300 mL 中にテトラヒドロフラン 30 mL に溶解した 4-エチニル安息香酸クロリド 24.7 g (0.15 mol) を滴下した。滴下終了 20 分後より濁りが発生し、そのまま 2 時間攪拌した。その後、さらに室温で 2 時間攪拌し、ろ過、乾燥し、21 g の 4-エチニル安息香酸メチルを得た (収率 87%)。

(2) 4,4'-トランジカルボン酸ジメチルの合成

上記 (1) で得られた 4-エチニル安息香酸メチル 16.0 g (0.1 mol)、メチル-4-ブロモベンゾエート 21.5 g (0.1 mol)、トリフェニルホスフィン 0.288 g (0.0011 mol)、ヨウ化第一銅 0.07 g (0.00037 mol)、トリエチルアミン 250 mL、ピリジン 37.5 mL の混合物を攪拌し、87°C (還流) まで昇温した。その後、還流しなくなる温度に冷却し、ジクロロビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム 0.098 g (0.00014 mol) を添加し、3 時間還流した。反応液を冷却し、エバポレーターで濃縮し、生じた沈殿物をろ

過し、乾燥後、酢酸エチル 500 mL で 2 回洗浄した。

その後、テトラヒドロフラン中で加熱攪拌して、熱ろ過後、ろ液から再結晶し、4,4'-トランジカルボン酸ジメチル 14.7 g を得た (収率 50%)。

(3) 4,4'-トランジカルボン酸ジクロリドの合成

水酸化カリウム 16.83 g (0.3 mol) をメタノール 450 mL に溶解し、上記 (2) で得られた 4,4'-トランジカルボン酸ジメチル 8.22 g (0.033 mol) を添加後、昇温して、18 時間還流した。その後、冷却し、沈殿物をろ過により回収し、水 1 L に溶解した。この溶液から残渣をろ過により除去後、ろ液を 0.1 モル/リットル濃度の塩酸を用いて徐々に pH 3 に調整し、4,4'-トランジカルボン酸を析出させ、ろ過、乾燥し 6.7 g の 4,4'-トランジカルボン酸を得た (収率 76%)。

次に、この 4,4'-トランジカルボン酸 6.5 g (0.024 mol)、1,2-ジクロロエタン 60 mL、塩化ベンジルトリエチルアンモニウム 10.013 g、塩化チオニル 3.9 mL を混ぜて、昇温し、10 時間還流した。反応液に n-ヘキサン 40 mL を加えて、熱時ろ過により、ろ液から再結晶した。この結晶をさらに 1,2-ジクロロエタンとヘキサンの混合溶媒から再結晶し、3 g の 4,4'-トランジカルボン酸ジクロリドを得た (収率 41%)。

また、上記の方法に準拠して、3,4'-トランジカルボン酸ジクロリドを製造した。

製造例 4

2,2'-ビス (フェニルエチニル) - 4,4'-ビフェニルジカルボン酸ジクロリドの製造

(1) 2,2'-ビス (フェニルエチニル) - 4,4'-ビフェニルジカルボン酸ジメチルの合成

4,4'-ビフェニルジカルボン酸ジメチル 25 g (0.092 mol) を、ヨウ素 55 g (0.22 mol) と共に濃硫酸 300 mL 中に添加し、硫酸銀 85 g を触媒として、室温で 1 時間攪拌させた。その後、反応温度を 80°C に上げて 18 時間攪拌した。反応液を氷水へ滴下し、黄色の析出物を得た。析出物を再度水で洗浄、ろ過し、80°C 減圧下で 24 時間乾燥した。得られた乾燥物を、メタノールを溶

媒としてソックスレー抽出により24時間精製を行い、メタノールから再結晶法により、黄色の結晶物2,2'-ジヨード-4,4'-ビフェニルジカルボン酸ジメチル41g(収率85%)を得た。

この2,2'-ジヨード-4,4'-ビフェニルジカルボン酸ジメチルを26g(0.05mol)、ヨウ化銅0.08g、ビス(トリフェニルホスフィン)パラジウムジクロリド0.11gと共に、ピリジン120mL中に加え、室温で1時間攪拌した。次いで、フェニルアセチレン12.5g(0.122mol)をピリジン60mLに添加した溶液を徐々に反応系へ添加し、80°Cに昇温し5時間その温度にて攪拌を続けた。その後、室温に放冷し、析出した塩をろ過によって取り除き、ピリジンをエバポレーションにより留去して粗生成物を得た。この粗生成物をジエチルエーテル200mLに溶かして、5重量%の塩酸と水で洗浄した後、ヘキサン/トルエン(90/10v/v)から再結晶により2,2'-ビス(フェニルエチニル)-4,4'-ビフェニルジカルボン酸ジメチル16g(収率68%)を得た。

(2) 2,2'-ビス(フェニルエチニル)-4,4'-ビフェニルジカルボン酸ジクロリドの合成

上記(1)で得られた2,2'-ビス(フェニルエチニル)-4,4'-ビフェニルジカルボン酸ジメチルを14g(0.03mol)、1モル/リットル濃度の水酸化カリウム/エタノール溶液120mLと共に2時間還流させた後、希塩酸で脱保護を行い、黄色の沈澱物を得た。これをろ過、乾燥した後、トルエン/メタノール(90/10v/v)から再結晶により、2,2'-ビス(フェニルエチニル)-4,4'-ビフェニルジカルボン酸12g(収率90%)を得た。

次に、この2,2'-ビス(フェニルエチニル)-4,4'-ビフェニルジカルボン酸を4.5g(0.01mol)、N,N-ジメチルホルムアミド1mL、塩化チオニル100mLと共に6時間還流させた後、過剰の塩化チオニルを減圧により留去し、次いで、粗生成物をヘキサン/クロロホルム(90/10v/v)から再結晶により、2,2'-ビス(フェニルエチニル)-4,4'-ビフェニルジカルボン酸ジクロリド4.0g(収率82%)を得た。

また、上記の方法に準拠して、2,2'-ビス(ナフチルエチニル)-4,4'-ビフェニルジカルボン酸ジクロリドを製造した。

製造例 5

2,7-ビフェニレンジカルボン酸ジクロリドの製造

「J. Poly. Sci.: Polymer Letters Edition」第16巻、第653～656ページ(1978年)に記載されている方法に従って、2,7-ビフェニレンジカルボン酸ジクロリドを製造した。

製造例 6

2,6-ビフェニレンジカルボン酸ジクロリドの製造

「Macromolecules」第11巻、第3号、第479～483ページ(1978年)に記載されている方法に従って、2,6-ビフェニレンジカルボン酸ジクロリドを製造した。

実施例 1

窒素ガスフロー下で、2,2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン36.6 g (0.1 mol)を、乾燥したN-メチル-2-ピロリドン200 gに溶解し、ピリジン17.4 g (0.22 mol)を添加した後、-15℃に冷却し、5-エチニルテレフタル酸ジクロリド21.6 g (0.095 mol)を、少しずつ添加した。滴下終了後、-15℃で、1時間攪拌後、室温まで戻し、室温で5時間攪拌した。その後、反応液を蒸留水4リットルに小さな液滴で滴下し、沈殿物を集めて乾燥することにより、ポリベンゾオキサゾール樹脂前駆体を得た。得られたポリベンゾオキサゾール樹脂前駆体の数平均分子量(M_n)を、東ソー株式会社製GPCを用いてポリスチレン換算で求めたところ、19,000であった。

このポリベンゾオキサゾール樹脂前駆体10 gを、N-メチル-2-ピロリドン50 gに溶解し、200 nmのテフロンフィルターでろ過して、コーティング用のワニスを得た。このワニスを、ガラス板上にドクターナイフを用いて塗布した。その後、窒素雰囲気下のオーブン中で、70℃/1時間、150℃/30分、420℃/1時間の順で加熱し、フィルムを得た。各特性を第1表に示す。

実施例 2

実施例1において、5-エチニルテレフタル酸ジクロリド21.6 g (0.095 mol)の代わりに、5,5'-ジエチニル-3,3'-ビフェニルジカルボン酸ジ

クロリド 31.1 g (0.095 mol) を用いた以外は、全て実施例 1 と同様にして、ポリベンゾオキサゾール樹脂前駆体を得た。この樹脂の数平均分子量 (M_n) を、東ソー株式会社製 GPC を用いてポリスチレン換算で求めたところ、16,000 であった。このポリベンゾオキサゾール前駆体樹脂を用いて、実施例 1 と同様にしてフィルムを調製した。各特性を第 1 表に示す。

実施例 3

実施例 1 において、5-エチルテレフタル酸ジクロリド 21.6 g (0.095 mol) の代わりに、5-エチルイソフタル酸ジクロリド 21.6 g (0.095 mol) を用いた以外は、全て実施例 1 と同様にして、ポリベンゾオキサゾール樹脂前駆体を得た。この樹脂の数平均分子量 (M_n) を、東ソー株式会社製 GPC を用いてポリスチレン換算で求めたところ、18,000 であった。このポリベンゾオキサゾール前駆体樹脂を用いて、実施例 1 と同様にしてフィルムを調製した。各特性を第 1 表に示す。

実施例 4

実施例 1 において、5-エチルテレフタル酸ジクロリド 21.6 g (0.095 mol) の代わりに、5-フェニルエチルイソフタル酸ジクロリド 28.8 g (0.095 mol) を用いた以外は、全て実施例 1 と同様にして、ポリベンゾオキサゾール樹脂前駆体を得た。この樹脂の数平均分子量 (M_n) を、東ソー株式会社製 GPC を用いてポリスチレン換算で求めたところ、16,000 であった。このポリベンゾオキサゾール前駆体樹脂を用いて、実施例 1 と同様にしてフィルムを調製した。各特性を第 1 表に示す。

実施例 5

実施例 1 において、5-エチルテレフタル酸ジクロリド 21.6 g (0.095 mol) の代わりに、4,4'-トランジカルボン酸ジクロリド 28.8 g (0.095 mol) を用いた以外は、全て実施例 1 と同様にして、ポリベンゾオキサゾール樹脂前駆体を得た。この樹脂の数平均分子量 (M_n) を、東ソー株式会社製 GPC を用いてポリスチレン換算で求めたところ、13,000 であった。このポリベンゾオキサゾール前駆体樹脂を用いて、実施例 1 と同様にしてフィルムを調製した。各特性を第 1 表に示す。

実施例 6

実施例 1 において、5-エチニルテレフタル酸ジクロリド 21.6 g (0.095 mol) の代わりに、3,4'-トランジカルボン酸ジクロリド 28.8 g (0.095 mol) を用いた以外は、全て実施例 1 と同様にして、ポリベンゾオキサゾール樹脂前駆体を得た。この樹脂の数平均分子量 (M_n) を、東ソー株式会社製 GPC を用いてポリスチレン換算で求めたところ、14,000 であった。このポリベンゾオキサゾール前駆体樹脂を用いて、実施例 1 と同様にしてフィルムを調製した。各特性を第 1 表に示す。

実施例 7

実施例 1 において、5-エチニルテレフタル酸ジクロリド 21.6 g (0.095 mol) の代わりに、4,4'-トランジカルボン酸ジクロリド 20.2 g (0.0665 mol) 及びイソフタル酸ジクロリド 5.8 g (0.0285 mol) を用いた以外は、全て実施例 1 と同様にして、ポリベンゾオキサゾール樹脂前駆体を得た。この樹脂の数平均分子量 (M_n) を、東ソー株式会社製 GPC を用いてポリスチレン換算で求めたところ、13,000 であった。このポリベンゾオキサゾール前駆体樹脂を用いて、実施例 1 と同様にしてフィルムを調製した。各特性を第 1 表に示す。

実施例 8

実施例 1 において、5-エチニルテレフタル酸ジクロリド 21.6 g (0.095 mol) の代わりに、2,6-ピフェニレンジカルボン酸ジクロリド 1.4 g (0.005 mol) 及びイソフタル酸ジクロリド 18.9 g (0.093 mol) を用いた以外は、全て実施例 1 と同様にして、ポリベンゾオキサゾール樹脂前駆体を得た。この樹脂の数平均分子量 (M_n) を、東ソー株式会社製 GPC を用いてポリスチレン換算で求めたところ、20,500 であった。このポリベンゾオキサゾール前駆体樹脂を用いて、実施例 1 と同様にしてフィルムを調製した。各特性を第 1 表に示す。

実施例 9

実施例 1 において、5-エチニルテレフタル酸ジクロリド 21.6 g (0.095 mol) の代わりに、2,6-ピフェニレンジカルボン酸ジクロリド 13.6 g

(0.049 mol) 及びイソフタル酸ジクロリド 9.9 g (0.049 mol) を用いた以外は、全て実施例 1 と同様にして、ポリベンゾオキサゾール樹脂前駆体を得た。この樹脂の数平均分子量 (M_n) を、東ソー株式会社製 GPC を用いてポリスチレン換算で求めたところ、22,000 であった。このポリベンゾオキサゾール前駆体樹脂を用いて、実施例 1 と同様にしてフィルムを調製した。各特性を第 1 表に示す。

実施例 10

実施例 1 において、5-エチニルテレフタル酸ジクロリド 21.6 g (0.095 mol) の代わりに、2,7-ビフェニレンジカルボン酸ジクロリド 27.2 g (0.098 mol) を用いた以外は、全て実施例 1 と同様にして、ポリベンゾオキサゾール樹脂前駆体を得た。この樹脂の数平均分子量 (M_n) を、東ソー株式会社製 GPC を用いてポリスチレン換算で求めたところ、23,000 であった。このポリベンゾオキサゾール前駆体樹脂を用いて、実施例 1 と同様にしてフィルムを調製した。各特性を第 1 表に示す。

実施例 11

実施例 1 において、2,2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン 36.6 g (0.1 mol) の代わりに 9,9-ビス((4-アミノ-3-ヒドロキシ)フェニル)フルオレン 56.5 g (0.1 mol) を、5-エチニルテレフタル酸ジクロリド 21.6 g (0.095 mol) の代わりに、5-エチニルイソフタル酸ジクロリド 5.4 g (0.024 mol)、5-フェニルエチニルイソフタル酸ジクロリド 21.5 g (0.071 mol) を用いた以外は、全て実施例 1 と同様にして、ポリベンゾオキサゾール樹脂前駆体を得た。この樹脂の数平均分子量 (M_n) を、東ソー株式会社製 GPC を用いてポリスチレン換算で求めたところ、15,000 であった。このポリベンゾオキサゾール前駆体樹脂を用いて、実施例 1 と同様にしてフィルムを調製した。各特性を第 1 表に示す。

実施例 12

実施例 1 において、2,2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン 36.6 g (0.1 mol) の代わりに 9,9-ビス((4-アミノ-3-ヒドロキシ)フェニル)フルオレン 56.5 g (0.1 mol) を、5-

エチニルテレフタル酸ジクロリド 21.6 g (0.095 mol) の代わりに、5-エチニルテレフタル酸ジクロリド 9.6 g (0.0425 mol)、5-フェニルエチニルイソフタル酸ジクロリド 12.9 g (0.0425 mol)、テレフタル酸ジクロリド 2.0 g (0.01 mol) を用いた以外は、全て実施例 1 と同様にして、ポリベンゾオキサゾール樹脂前駆体を得た。この樹脂の数平均分子量 (M_n) を、東ソー株式会社製 GPC を用いてポリスチレン換算で求めたところ、14,000 であった。このポリベンゾオキサゾール前駆体樹脂を用いて、実施例 1 と同様にしてフィルムを調製した。各特性を第 1 表に示す。

実施例 13

窒素ガスフロー下で、2,2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン 36.6 g (0.1 mol) を、乾燥した N-メチル-2-ピロリドン 150 g に溶解し、ピリジン 15.8 g (0.2 mol) を添加した後、-15°C に冷却し、 γ -ブチロラクトン 400 g に 2,2'-ビス(フェニルエチニル)-4,4'-ビフェニルジカルボン酸ジクロリド 45.5 g (0.095 mol) を溶かした溶液を少しずつ添加した。その後、-15°C で、1 時間攪拌した後、室温まで戻し、室温で 5 時間攪拌した。その後、反応液を蒸留水 6 L に小さな液滴で滴下し、沈殿物を集めて乾燥することにより、ポリベンゾオキサゾール樹脂前駆体 64 g を得た。この樹脂の数平均分子量 (M_n) を、東ソー株式会社製 GPC を用いてポリスチレン換算で求めたところ、15,000 であった。このポリベンゾオキサゾール前駆体樹脂を用いて、実施例 1 と同様にしてフィルムを調製した。各特性を第 1 表に示す。

実施例 14

実施例 13 において、2,2'-ビス(フェニルエチニル)-4,4'-ビフェニルジカルボン酸ジクロリド 45.5 g (0.095 mol) の代わりに、2,2'-ビス(ナフチルエチニル)-4,4'-ビフェニルジカルボン酸ジクロリド 55.0 g (0.095 mol) を用いた以外は、すべて実施例 13 と同様にして、ポリベンゾオキサゾール樹脂前駆体 66 g を得た。この樹脂の数平均分子量 (M_n) を、東ソー株式会社製 GPC を用いてポリスチレン換算で求めたところ、18,000 であった。このポリベンゾオキサゾール前駆体樹脂を用いて、実施例 1 と同様

にしてフィルムを調製した。各特性を第1表に示す。

実施例 15

実施例 13において、2,2'-ビス(フェニルエチニル)-4,4'-ビフェニルジカルボン酸ジクロリド 45.5 g (0.095 mol) の代わりに、2,2'-ビス(フェニルエチニル)-4,4'-ビフェニルジカルボン酸ジクロリド 31.9 g (0.0665 mol) 及びイソフタル酸ジクロリド 5.79 g (0.0285 mol) を用いた以外は、すべて実施例 13と同様にして、ポリベンゾオキサゾール樹脂前駆体 57 g を得た。この樹脂の数平均分子量(Mn)を、東ソー株式会社製GPCを用いてポリスチレン換算で求めたところ、13,000であった。このポリベンゾオキサゾール前駆体樹脂を用いて、実施例 1と同様にしてフィルムを調製した。各特性を第1表に示す。

比較例 1

実施例 1において、2,2'-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパンの代わりに、4,4'-ジアミノ-3,3'-ジヒドロキシビフェニル 21.6 g (0.1 mol) を、5-エチニルテレフタル酸ジクロリド 21.6 g (0.095 mol) の代わりに、イソフタル酸ジクロリド 19.3 g (0.095 mol) を用いた以外は、全て実施例 1と同様にして、ポリベンゾオキサゾール樹脂前駆体を得た。

このポリベンゾオキサゾール樹脂前駆体を用いて、実施例 1と同様にしてワニスを作製しようと試みたが、ワニス中に不溶物が多く、フィルムを作製することができなかった。そのため、サンプルの作製は、粉末状のポリベンゾオキサゾール前駆体樹脂を、実施例 1と同様の加熱条件で処理を行ない、ガラス転移温度はMDSC (Modulated Differential Scanning Calorimetry) (温度サイクルモード示差走査熱量計: TAインスツルメント製 2910MDSC) により、昇温速度 2°C/分、温度振幅 ± 2°C/分、N₂ガス 30 mL/分の条件で測定を試みたが、420°Cまでは転移点は観測されなかった。また、熱分解温度は、フィルムの場合と同様にして測定した。結果を第1表に示す。

比較例 2

実施例 1 において、5-エチニルテレフタル酸ジクロリド 21.6 g (0.095 mol) の代わりに、テレフタル酸ジクロリド 19.3 g (0.095 mol) を用いた以外は、全て実施例 1 と同様にして、ポリベンゾオキサゾール樹脂前駆体を得た。この樹脂の数平均分子量 (Mn) を、東ソー株式会社製 GPC を用いてポリスチレン換算で求めたところ、13000 であった。このポリベンゾオキサゾール前駆体樹脂を用いて、実施例 1 と同様にしてフィルムを得た。各特性を第 1 表に示す。

比較例 3

実施例 1 において、5-エチニルテレフタル酸ジクロリド 21.6 g (0.095 mol) の代わりに、イソフタル酸ジクロリド 19.9 g (0.098 mol) を用いた以外は、全て実施例 1 と同様にして、ポリベンゾオキサゾール樹脂前駆体を得た。この樹脂の数平均分子量 (Mn) を、東ソー株式会社製 GPC を用いてポリスチレン換算で求めたところ、24,000 であった。このポリベンゾオキサゾール前駆体樹脂を用いて、実施例 1 と同様にしてフィルムを得た。各特性を第 1 表に示す。

比較例 4

実施例 1 において、5-エチニルテレフタル酸ジクロリド 21.6 g (0.095 mol) の代わりに、4,4'-ビフェニルジカルボン酸ジクロリド 27.4 g (0.098 mol) を用いた以外は、全て実施例 1 と同様にして、ポリベンゾオキサゾール樹脂前駆体を得た。この樹脂の数平均分子量 (Mn) を、東ソー株式会社製 GPC を用いてポリスチレン換算で求めたところ、23,000 であった。このポリベンゾオキサゾール前駆体樹脂を用いて、実施例 1 と同様にしてフィルムを得た。各特性を第 1 表に示す。

比較例 5

実施例 1 において、5-エチニルテレフタル酸ジクロリド 21.6 g (0.095 mol) の代わりに、2,6-ビフェニレンジカルボン酸ジクロリド 0.28 g (0.001 mol) 及びイソフタル酸ジクロリド 19.7 g (0.097 mol) を用いた以外は、全て実施例 1 と同様にして、ポリベンゾオキサゾール樹脂前駆体を得た。この樹脂の数平均分子量 (Mn) を、東ソー株式会社製 GPC を用いてポ

リスチレン換算で求めたところ、23,000であった。このポリベンゾオキサゾール前駆体樹脂を用いて、実施例1と同様にしてフィルムを得た。各特性を第1表に示す。

比較例6

実施例1において、2,2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン36.6g(0.1mol)の代わりに、9,9-ビス((4-アミノ-3-ヒドロキシ)フェニル)フルオレン56.5g(0.1mol)を、5-エチニルテレフタル酸ジクロリド21.6g(0.095mol)の代わりに、4,4'-ビフェニルジカルボン酸ジクロリド11.8g(0.0425mol)、テレフタル酸ジクロリド8.6g(0.0425mol)、イソフタル酸ジクロリド2.0g(0.01mol)を用いた以外は、全て実施例1と同様にして、ポリベンゾオキサゾール樹脂前駆体を得た。この樹脂の数平均分子量(Mn)を、東ソー株式会社製GPCを用いてポリスチレン換算で求めたところ、13,000であった。このポリベンゾオキサゾール前駆体樹脂を用いて、実施例1と同様にしてフィルムを得た。各特性を第1表に示す。

比較例7

実施例1において、2,2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパンの代わりに、4,4'-ジアミノ-3,3'-ジヒドロキシビフェニル21.6g(0.1mol)を、5-エチニルテレフタル酸ジクロリド21.6g(0.095mol)の代わりに、テレフタル酸ジクロリド19.3g(0.095mol)を用いた以外は、全て実施例1と同様にして、ポリベンゾオキサゾール樹脂前駆体を得た。

このポリベンゾオキサゾール樹脂前駆体を用いて、実施例1と同様にしてワニスを作製しようと試みたが、ワニス中に不溶物が多く、フィルムを作製することができなかった。そのため、サンプルの作製は、粉末状のポリベンゾオキサゾール前駆体樹脂を、実施例1と同様の加熱条件で処理を行ない、ガラス転移温度はMDSC(温度サイクルモード示差走査熱量計:TAインスツルメント製2910MDSC)により、昇温速度2°C/分、温度振幅±2°C/分、N₂ガス30mL/分の条件で測定を試みたが、420°Cまでは転移点は観測されなかった。また、

熱分解温度は、フィルムの場合と同様にして測定した。結果を第1表に示す。

第1表

	ガラス転移温 度 (°C)	熱分解温度 (°C)	溶解性	比誘電率
実施例1	>450	523	○	2.86
実施例2	>450	524	○	2.89
実施例3	>450	518	○	2.84
実施例4	>450	529	○	2.80
実施例5	452	523	○	2.88
実施例6	448	525	○	2.85
実施例7	440	522	○	2.85
実施例8	390	535	○	2.90
実施例9	>400	545	○	2.80
実施例10	>400	565	○	2.80
実施例11	>450	550	○	2.88
実施例12	>450	545	○	2.86
実施例13	456	547	○	2.82
実施例14	447	568	○	2.86
実施例15	415	523	○	2.85
比較例1	(>420)	(527)	×	測定できず
比較例2	387	515	○	2.80
比較例3	370	515	○	2.90
比較例4	380	520	○	3.00
比較例5	375	515	○	2.80
比較例6	365	514	○	3.00
比較例7	(>420)	(540)	×	測定できず

(注)溶解性：○：不溶物なし、×：不溶物あり

第1表にまとめた結果から明らかなように、比較例1及び比較例7のポリベンゾオキサゾール前駆体では、N-メチル-2-ピロリドンへの溶解性が低く、フィルムへの加工ができず、また、比較例2～比較例6では、N-メチル-2-ピロリドンへ溶解し、フィルムは作製できたが、ガラス転移温度が低く、熱分解温度もやゝ低く、耐熱性が不十分であった。これに対して、本発明による実施例では、N-メチル-2-ピロリドンへ溶解してフィルムが作製でき、かつ、耐熱性が極めて優れたものとなり、本発明の目的を十分満足させるものであった。

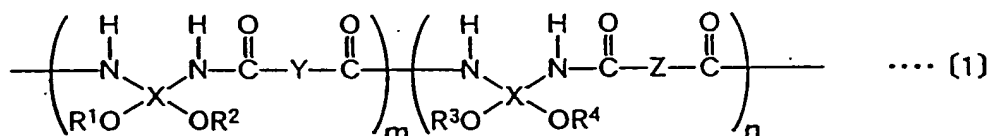
産業上の利用可能性

本発明のポリベンゾオキサゾール樹脂前駆体は、有機溶媒に対する溶解性が良好であり、かつポリベンゾオキサゾールへの変換後は、極めて優れた熱特性を示し、半導体用の層間絶縁膜や保護膜、多層回路の層間絶縁膜、フレキシブル銅張板のカバーコート、ソルダーレジスト膜、液晶配向膜等の用途に好適に使用することができる。

請求の範囲

1. 分子内に架橋性基を有することを特徴とするポリベンゾオキサゾール樹脂前駆体。

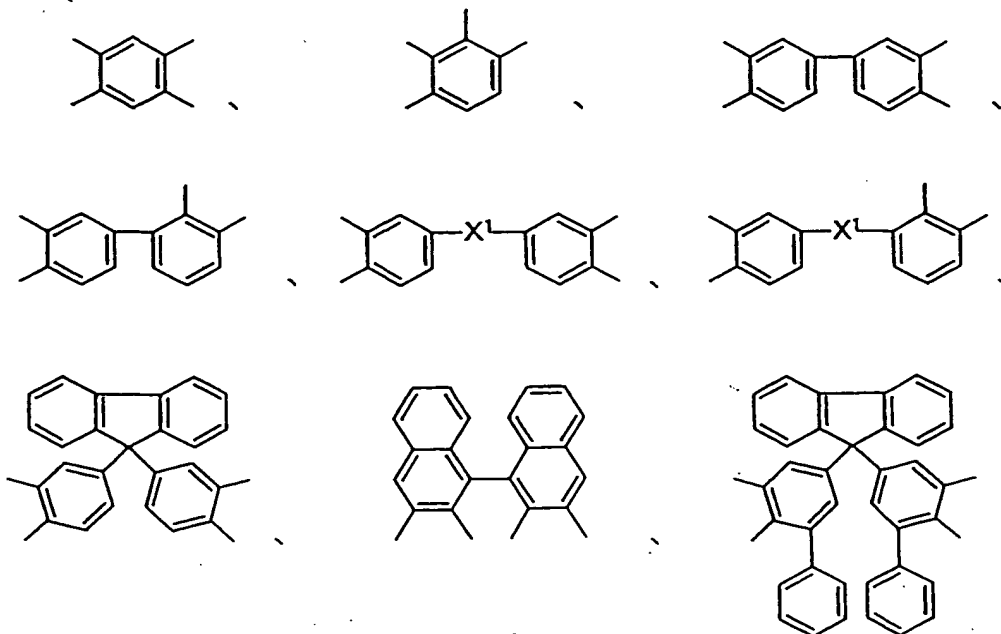
2. 一般式〔1〕



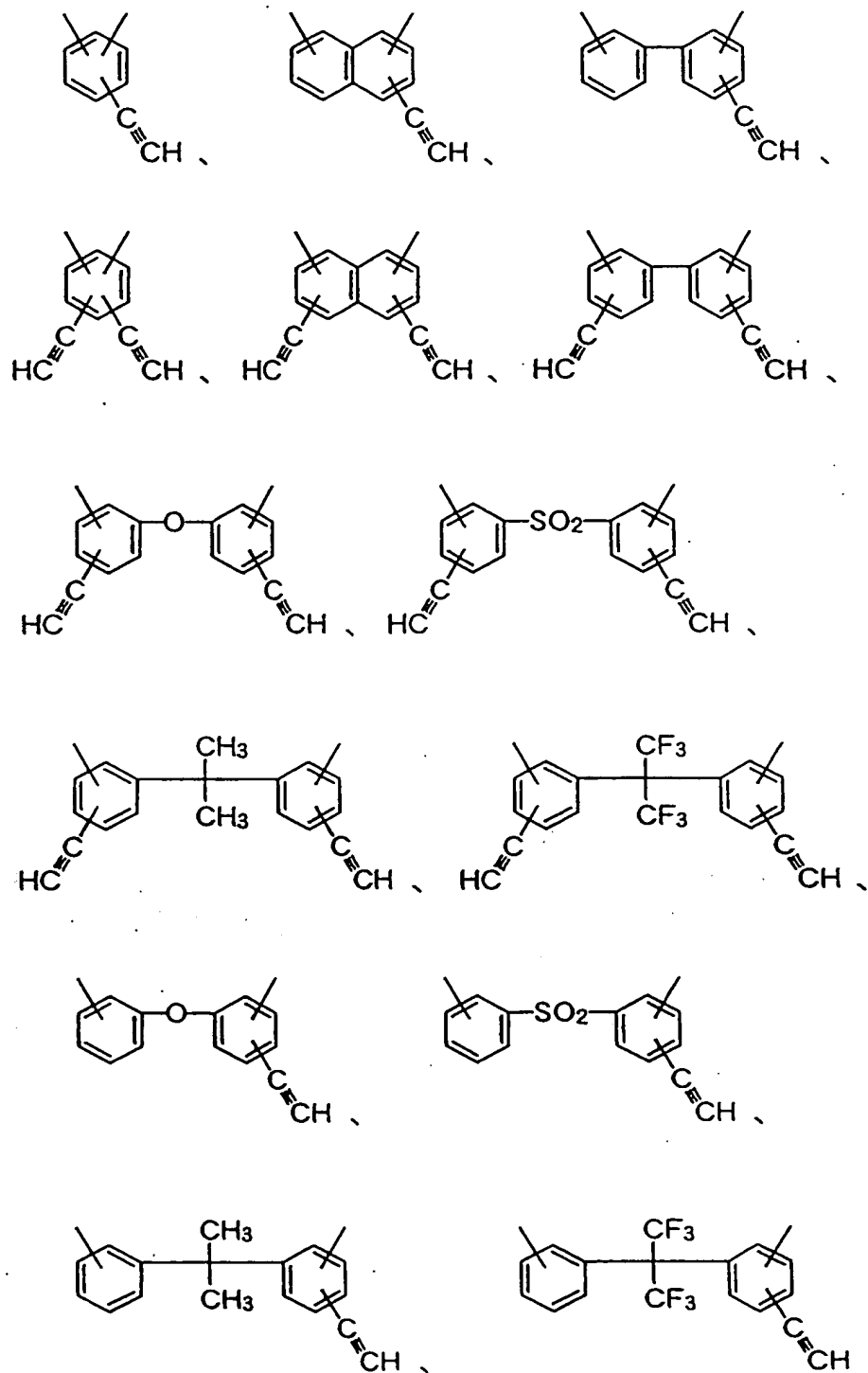
〔式中の $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ は、それぞれ独立して水素原子又は一価の有機基、 X は下記式(A)で表される基の中から選ばれる四価の基を示し、2つの X は同一でも異なってもよく、 Y は下記式(B)、式(C)、式(D)及び式(E)で表される基の中から選ばれる少なくとも1種の二価の基、 Z は式(F)で表される基の中から選ばれる二価の基を示し、 m 及び n は、それぞれ $m > 0$ 、 $n \geq 0$ 、 $2 \leq m + n \leq 1000$ 及び $0.05 \leq m / (m + n) \leq 1$ の関係を満たす整数であり、繰返し単位の配列はブロック的、ランダム的のいずれであってもよい。〕

で表される構造を有する請求の範囲第1項記載のポリベンゾオキサゾール樹脂前駆体。

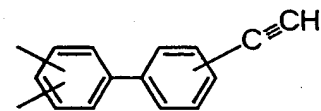
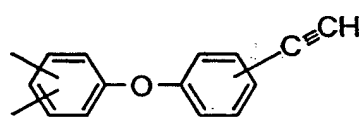
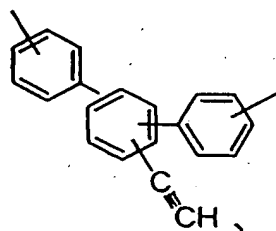
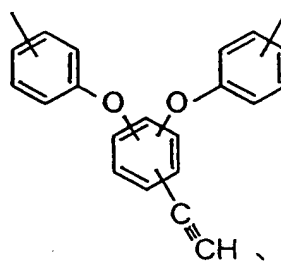
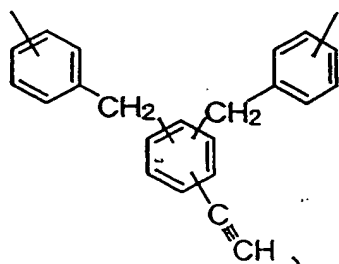
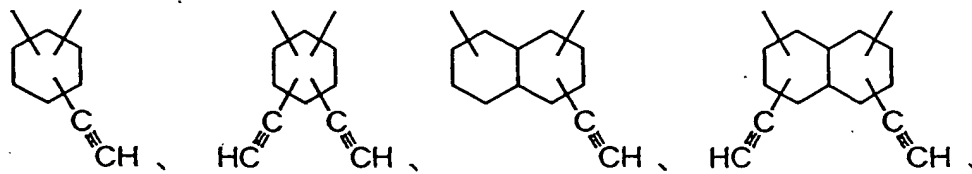
式(A)：



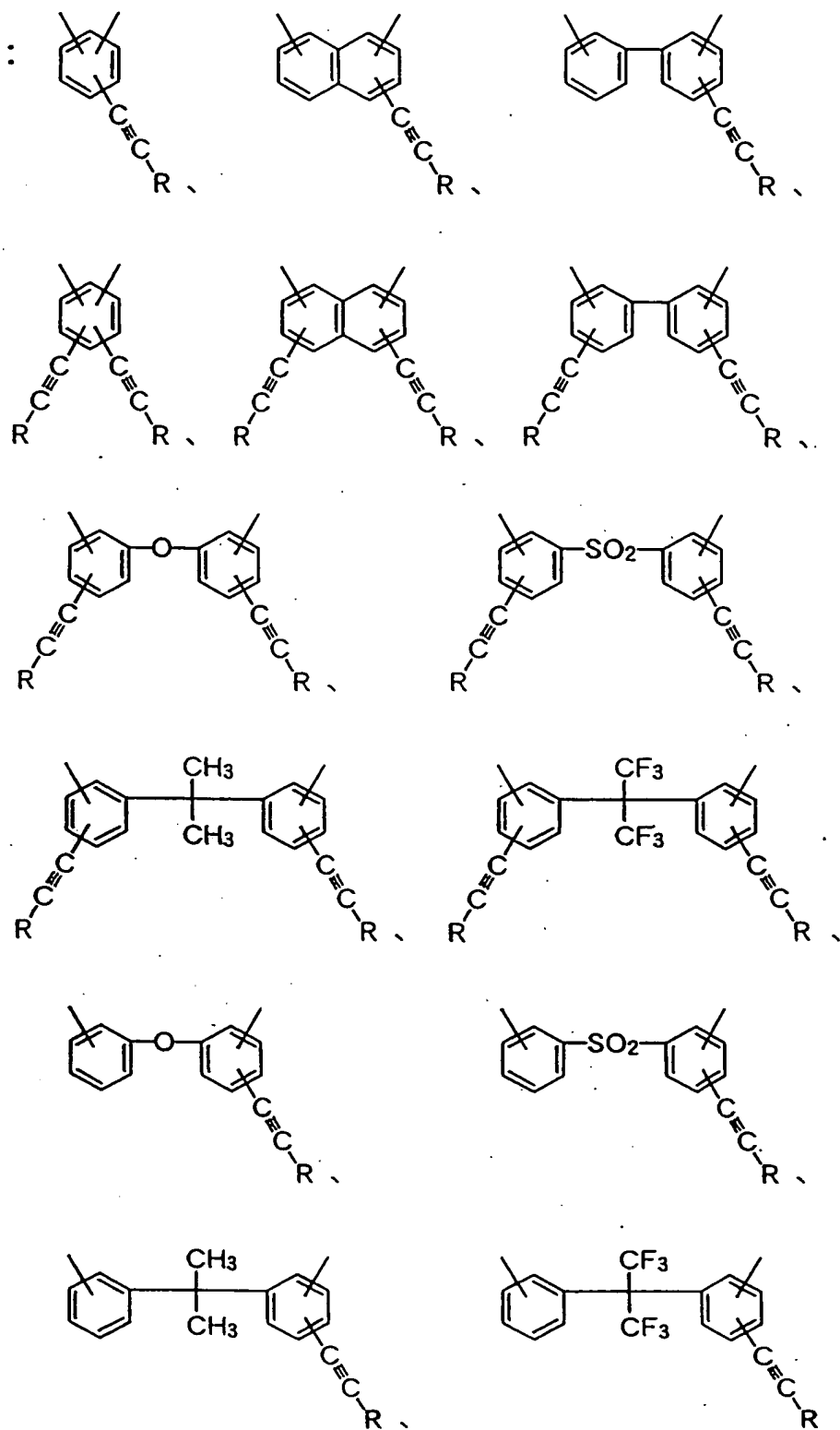
式 (B)-1 :



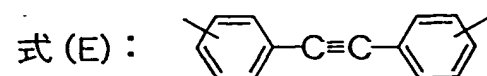
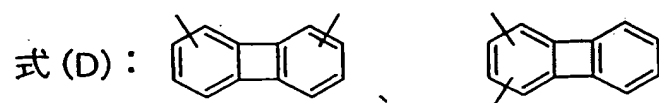
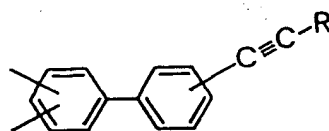
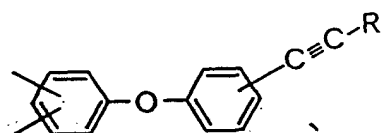
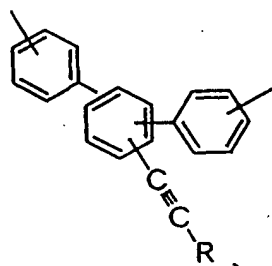
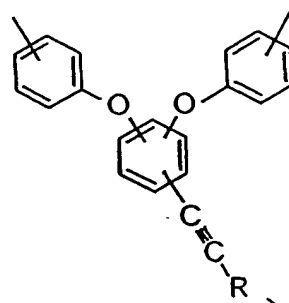
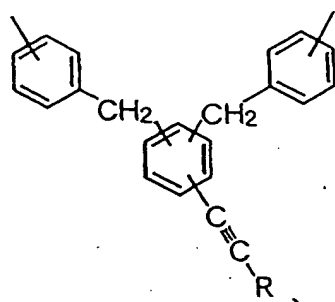
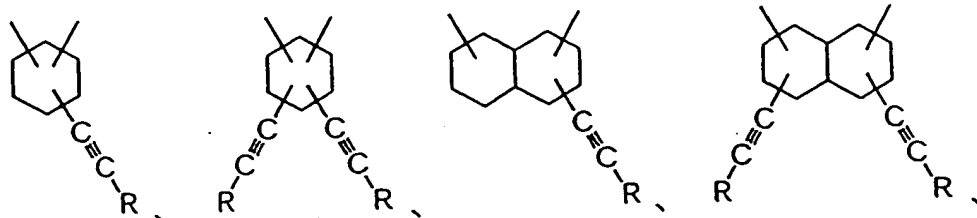
式 (B)-2 :



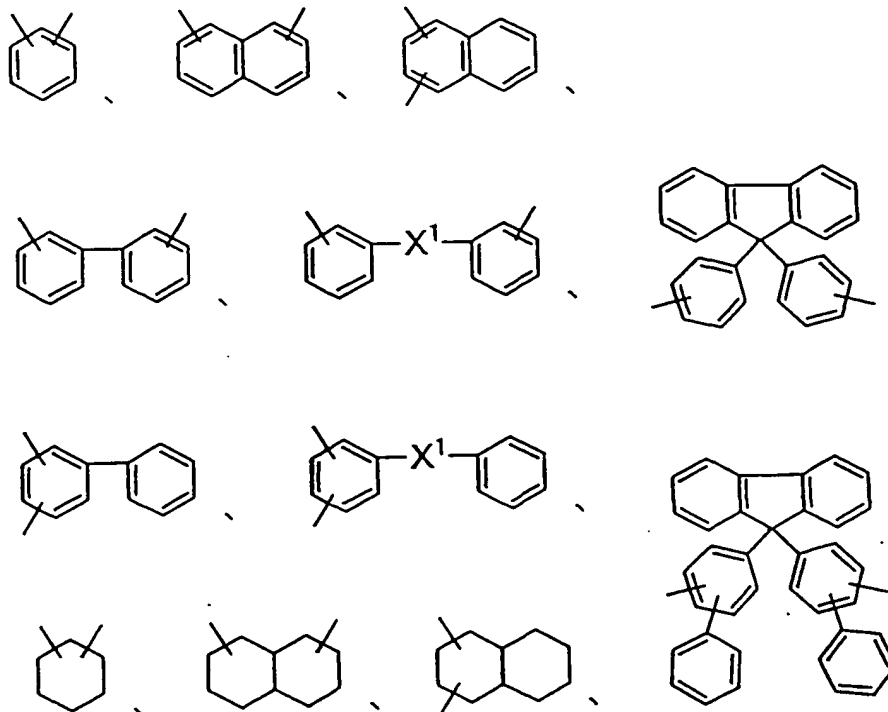
式 (C)-1 :



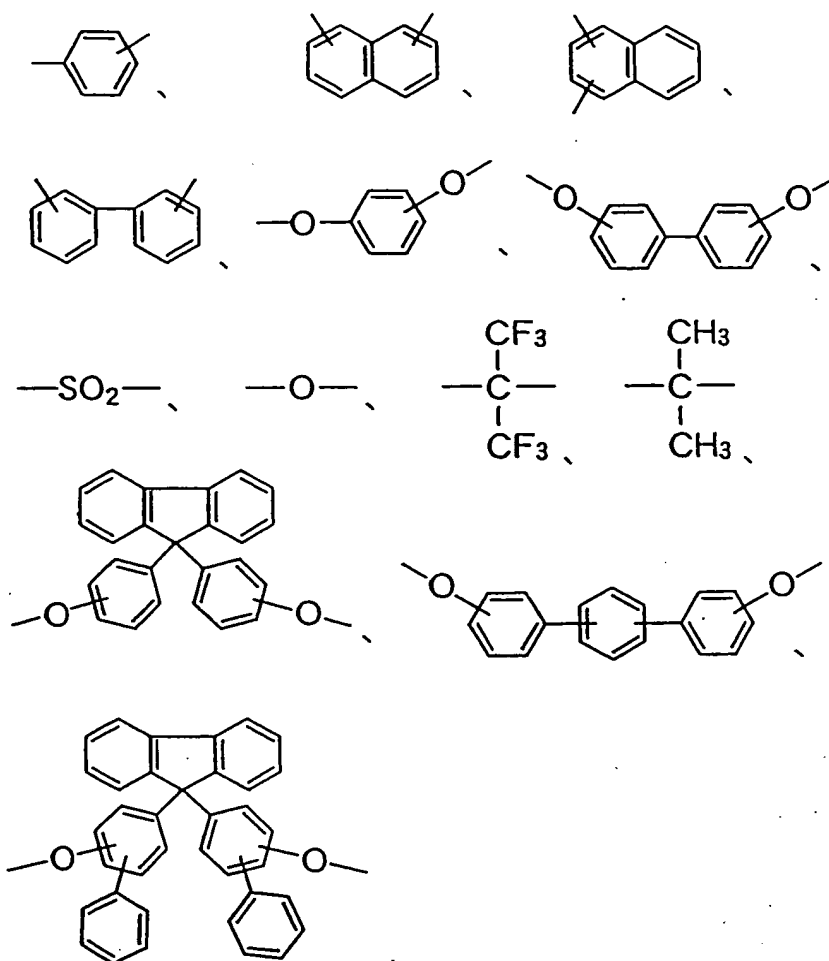
式 (C)-2 :



式 (F) :

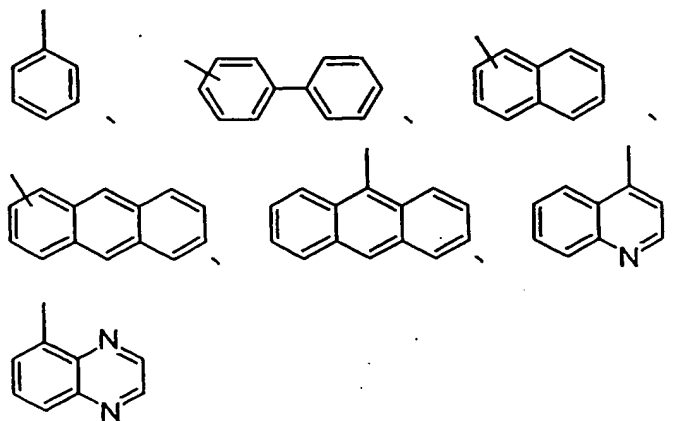
[式 (A) 及び式 (F) 中の X^1 は、式 (G)

式 (G) :



で表される基の中から選ばれる二価の基を示し、式 (C) の中の R は、アルキル基又は式 (H)

式 (H) :



で表される基の中から選ばれる一価の基を示す。また、式 (A)、式 (B)、式 (C)、式 (D)、式 (E)、式 (F) 及び式 (G) で表される基におけるベンゼン環上の水素原子は、炭素数 1～4 のアルキル基、フッ素原子及びトリフルオロメチル基の中から選ばれる少なくとも 1 個の基で置換されていてもよい。]

3. 請求の範囲第 1 項又は第 2 項記載のポリベンゾオキサゾール樹脂前駆体より、縮合反応及び架橋反応を経て得られたことを特徴とするポリベンゾオキサゾール樹脂。

4. 請求の範囲第 3 項記載のポリベンゾオキサゾール樹脂を含むことを特徴とする絶縁膜。

5. 請求の範囲第 4 項記載の絶縁膜からなる多層配線用層間絶縁膜及び／又は表面保護膜を有することを特徴とする半導体装置。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/08209

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ C08G73/22, H01B3/30, H01L21/768, H01L21/312

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ C08G73/00-73/26, C08G69/00-50, C08F299/00-299/08, H01B3/30, H01L21/768, H01L21/312

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CAS/ONLINE

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, A	JP 2001-226599 A (Sumitomo Bakelite Company, Limited), 21 August, 2001 (21.08.01), Par. No. [0023] (Family: none)	1-5
A	JP 1-115929 A (Agency of Industrial Science and Technology), 09 May, 1989 (09.05.89), Claims (Family: none)	1-5

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
30 October, 2001 (30.10.01)Date of mailing of the international search report
13 November, 2001 (13.11.01)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)).

Int. Cl⁷ C08G73/22, H01B3/30, H01L21/768, H01L21/312

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08G73/00-73/26, C08G69/00-50, C08F299/00-299/08
H01B3/30, H01L21/768, H01L21/312

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAS/ONLINE

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
P,A	JP 2001-226599 A (住友ベークライト株式会社) 2 1. 8月. 2001 (21. 08. 01) 【0023】 (ファミリーなし)	1-5
A	JP 1-115929 A (工業技術院長) 9. 5月. 1989 (09. 05. 89) 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-5

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

- の日の後に公表された文献
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

30. 10. 01

国際調査報告の発送日

13.11.01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

天野 宏樹

4 J

2941

電話番号 03-3581-1101 内線 3455

DOCKET NO: HLH-12666

SERIAL NO: _____

APPLICANT: Andreas Walti et al.

LERNER AND GREENBERG P.A.

P.O. BOX 2480

HOLLYWOOD, FLORIDA 33022

TEL. (954) 925-1100